

**Neues aus der Chemie superbasischer Protonenschwämme
auf Basis von Guanidin-, Iminophosphoran- und Sulfoximin-
Pinzettenliganden für Protonen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Nuri Cenap Abacılar

aus Hanau

Marburg/Lahn 2009

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Als Dissertation am 19.08.2009 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Bröring

Tag der mündlichen Prüfung: 04.09.2009

[...] Das ist so, als sähen wir bei einem Zaubertrick zu. Wir können nicht begreifen, wie das, was wir sehen, möglich ist, und dann fragen wir danach: Wie konnte der Zauberer zwei weiße Seidenschals in ein lebendiges Kaninchen verwandeln? Im Grunde sind wir das weiße Kaninchen, das aus dem Zylinder gezogen wird. Der Unterschied zwischen uns und dem weißen Kaninchen ist nur, dass das Kaninchen nicht weiß, dass es an einem Zaubertrick mitwirkt. Mit uns ist das anders: Wir glauben, an etwas Rätselhaftem beteiligt zu sein, und würden gerne wissen, wie alles zusammenhängt. [...] Was das weiße Kaninchen betrifft, so ist es vielleicht besser, es mit dem gesamten Universum zu vergleichen. Wir, die wir hier wohnen, sind das wimmelnde Gewürm tief unten im Kaninchenfell, aber die Wissenschaftler versuchen, an den dünnen Haaren nach oben zu klettern, um dem großen Zauberer voll in die Augen blicken zu können. [...]

In Anlehnung an *Sofies Welt*

Für Tante und Simon

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2005 bis Juli 2009 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in den Räumlichkeiten und unter Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer angefertigt.

Danksagung

Bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer bedanke ich mich vor allem für die interessante und vielseitige Themenstellung sowie zahlreiche Tipps, Ideen und seine stets positive Art. Außerdem danke ich ihm für zahlreiche Tagungsbesuche und wissenschaftliche Ausflüge.

Bei Herrn Prof. Dr. Martin Bröring möchte ich mich ganz herzlich dafür bedanken, dass er sich dazu bereit erklärt hat, das Zweitgutachten für diese Arbeit zu übernehmen. Den Herren Prof. Dr. Gerhard Hilt und Prof. Dr. Dr. Norbert Hampp danke ich dafür, dass sie sich als Prüfer zur Verfügung gestellt haben.

Vor allem möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Sundermeyer bedanken, sowohl bei ehemaligen als auch bei aktuellen Mitgliedern. Die beste Arbeitsgruppe der Welt schafft eine Atmosphäre, durch die sowohl die Arbeit als auch der Rest des Lebens angenehm beeinflusst werden. Ich bedanke mich bei Irene ganz herzlich dafür, dass sie mich in jeglicher Hinsicht im Labor 4307 unterstützt hat und hinter mir unauffällig aufgeräumt und entsorgt hat. Ich hatte das Vergnügen, mit zwei charakterlich sehr unterschiedlichen Gutmenschen in der besten AG der Welt den größten Teil meiner Promotionszeit verbringen zu dürfen: Daniel und Thomas. Bei ihnen bedanke ich mich für die Bereicherung meines Lebens. Ihr fehlt mir sehr, da Ihr beide an das Ende der Welt gegangen seid. Weiterhin möchte ich mich bei Jan für seine stete Hilfsbereitschaft *in puncto* Hardware, Software und Benzinproblemen bedanken. Alex *alias* Sascha danke ich für die gemeinsamen Zeiten im Labor ab 18:00 Uhr. Bei Andreas bedanke ich mich für das gemeinsame Interesse an Fußball und Weisheiten über die Lebensart der Menschen im Grund. Ich bin sehr glücklich darüber, dass ich von sechs Milliarden Menschen Wolf kennenlernen durfte. Nur seine Anwesenheit reicht, um zu erkennen - was man gerne vergisst - DAS LEBEN IST SCHÖN!!! Bei Marion bedanke ich mich von ganzem Herzen für die Hilfsbereitschaft. Hinzu haben mich ihre Spontanität, Unternehmungslust und Unterhaltungsqualitäten immer begeistert. Danke, dass Du in mein Leben eingetreten bist und es bereichert hast. Beim jetzigen Bewohner des Labors 4307, Benjamin, möchte ich mich für seine unaufgeregte und gelassene Art bedanken sowie dafür, dass ich später noch in seinem Labor herumwühlen durfte. Frau Hillesheim hat mich gelehrt, zwischen der Fassade eines Menschen und dem, was dahinter steckt, zu unterscheiden. Dankeschön Nina! Bei Michael Elfferding bedanke ich mich für viele Gespräche über Chemie und das Leben. Sein Interesse an chemischen Ereignissen in den Kolben der anderen ist beeindruckend. Ich bedanke mich bei meinem blonden Engel, der einem die Funktionsweise von Nasendusche oder I-Pod nahebringen kann. Danke Oliver! Die nächste Generation hat schon die beste AG der Welt fest in der Hand. Jörg sollte sich

glücklich darüber schätzen, dass er Noa, Elli und Markus als Mitarbeiter bekommen hat. Und ich bin mir sicher, dass sie es schaffen werden, in den kommenden Jahren die beste Arbeitsgruppe der Welt zu bleiben. Ich bedanke mich bei Crispin für die moralische und materielle Unterstützung in der letzten Phase dieser Arbeit und für die leckeren gemeinsamen nächtlichen Mahlzeiten aus den verschiedensten Regionen der Welt, von China über die Türkei bis nach Italien. Schließlich bedanke ich mich bei allen DiplomandInnen, die zum guten Gefühl dieser Gruppe etwas beigetragen haben. Weiterhin möchte ich mich bei allen Vertiefungsstudenten bedanken.

Diese wunderbare Sprache lässt sich so schön aussprechen, aber sie wird komplizierter und unlösbarer, wenn sie niedergeschrieben werden muss. Daher möchte ich mich explizit bei Marion Stricker, Wolf Schorn, Benjamin Oelkers und Nina Hillesheim für unermüdliches Korrekturlesen bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt Alexei Merkoulov für die Einführung des NMR-Titrationsverfahrens. Dank gebührt auch den Mitarbeitern der NMR-Abteilung, vor allem Herrn A. Mbonimana und Herrn K. Pützger.

Herrn Dr. Klaus Harms gilt mein besonderer Dank für Kristallstrukturmessungen, weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Neumüller für das Lösen der Beryllium-Struktur.

Ich bedanke mich bei allen weiteren Serviceabteilungen des Fachbereiches Chemie.

M. Steurer möchte ich für das Bereitstellen des Sulfoximin-Protonenschwammes und anregende Diskussionen *via* elektronische Post danken.

Ich möchte mich bei meiner Familie in Deutschland bedanken. Meine Schwester Alev ist wahrscheinlich die beste Schwester der Welt. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht entstanden. Ich liebe Dich! Liebe Tante, Du warst, bist und wirst bei mir bleiben. Nuri war, ist und wird immer dankbar sein für das, was Du für uns getan hast. Ich liebe Dich! Mein geliebter Neffe, Simon, diese Reise hat mit Dir begonnen und geht weiter. Ich liebe Dich! Und Matthias, Dir möchte ich für geistreiche Gespräche und Tipps, wie man sich in Deutschland zu Recht findet, danken.

Schließlich danke ich meiner geliebten Frau Maryna von ganzem Herzen. Ich liebe Dich sehr, und ich schätze mich glücklich, weil ich mit Dir die schwierigeren Zeiten durchstehen und die gute Zeiten genießen kann.

Und es geht weiter ...

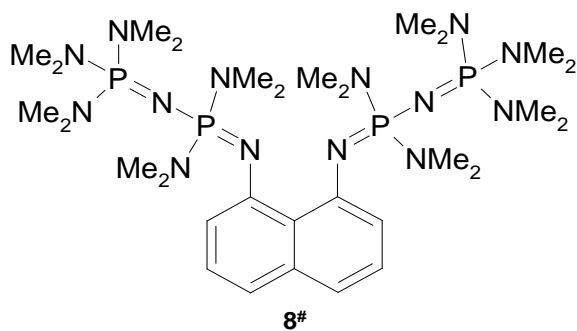
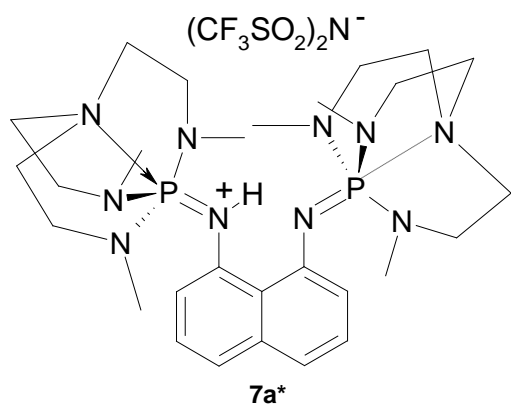
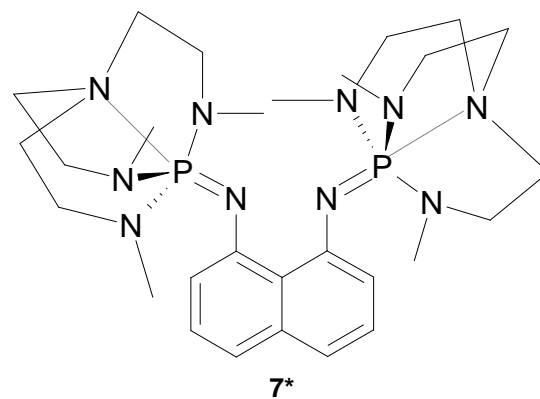
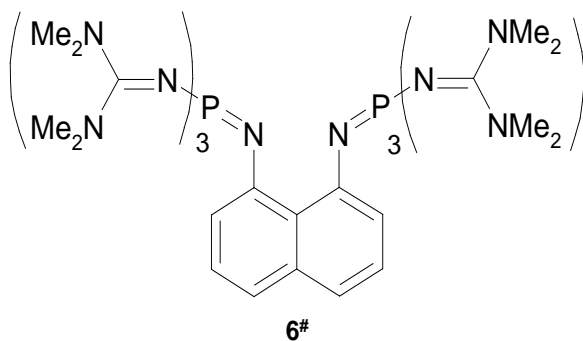
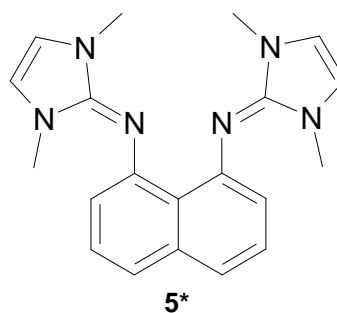
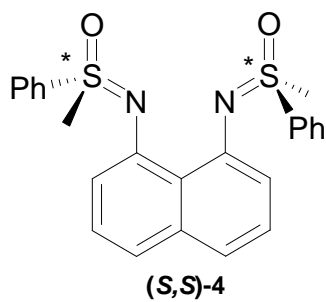
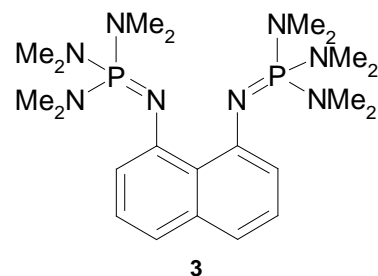
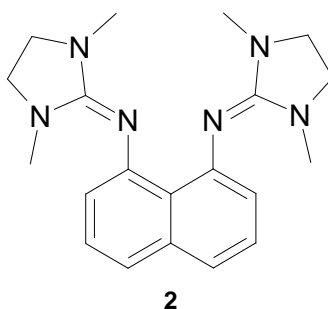
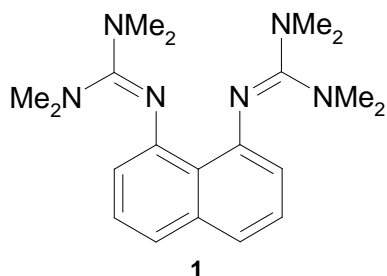
Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

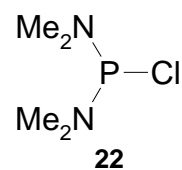
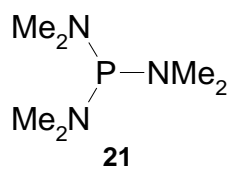
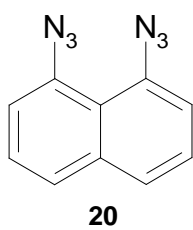
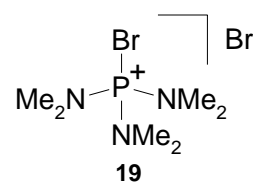
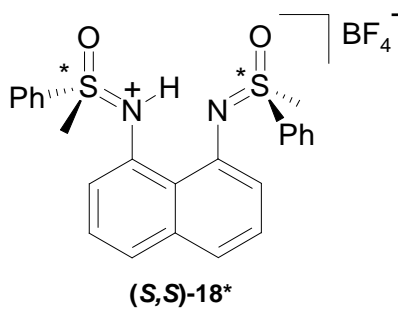
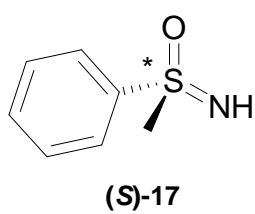
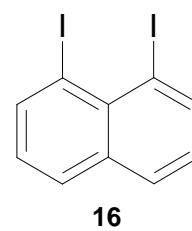
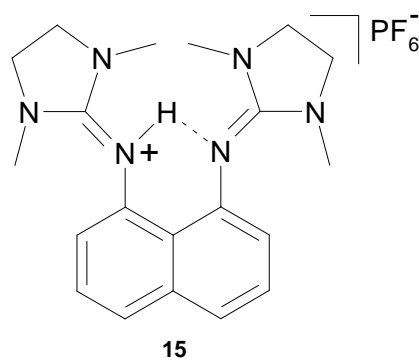
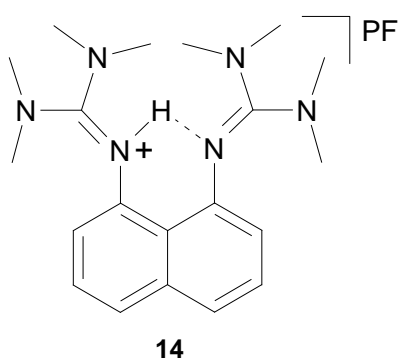
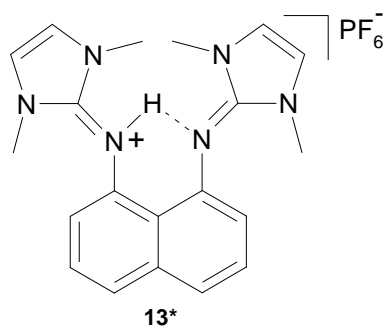
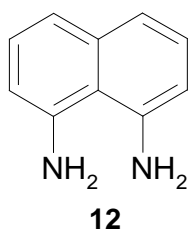
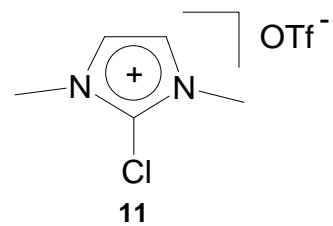
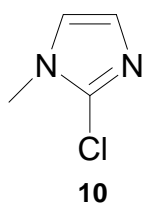
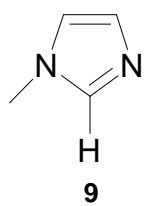
- In Bearbeitung M. Steurer, P. Rémy, Nuri C. Abacılar, G. Raabe, J. Sundermeyer, C. Bolm
in *Organic and Biomolecular Chemistry*.
- 2009 N.C. Abacılar, V. Raab, E. Gaoutchenova, U. Garrelts, K. Harms and J.
Sundermeyer, “*The Chemistry of Superbasic Guanidines*” in *Activating
Unreactive Substrates, The Role of Secondary Interactions*; Edited by C.
Bolm und F. E. Hahn; Wiley-VCH-Verlag Weinheim; **2009**.
- 02/2009 Posterpräsentation; Neujahrssymposium an der RWTH-Aachen; Titel:
MPSIN – A New Chiral “Proton Sponge“?
- 09/2007 Posterpräsentation; GDCh Jahrestagung **2007** in Ulm; Titel: Neue
Generation von Protonenschwämmen

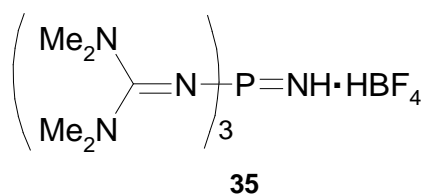
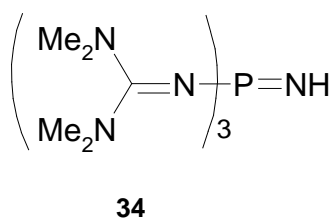
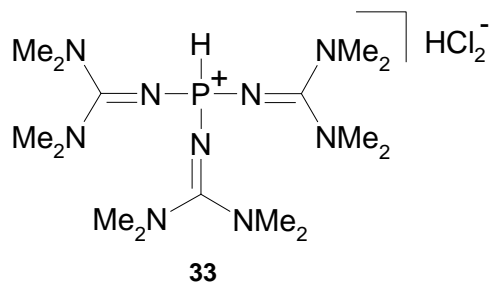
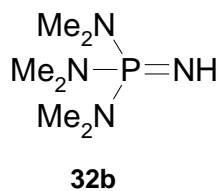
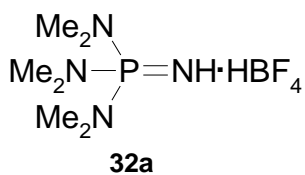
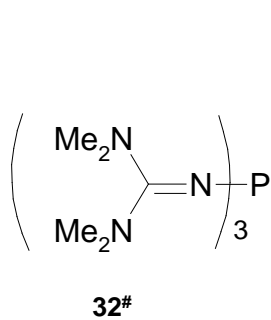
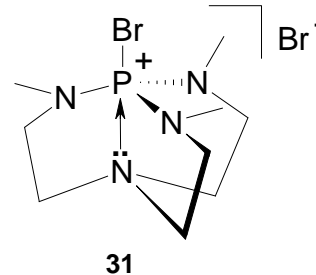
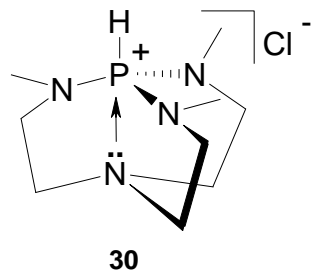
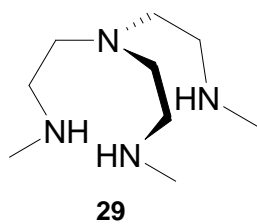
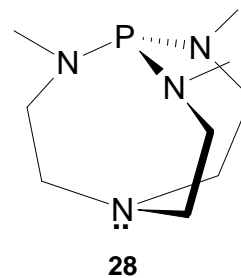
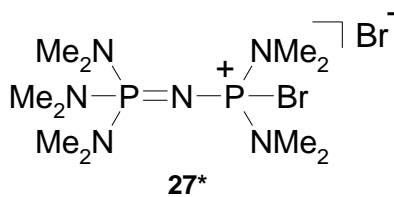
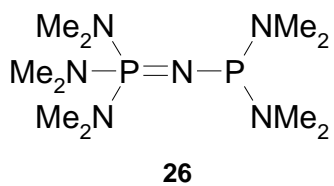
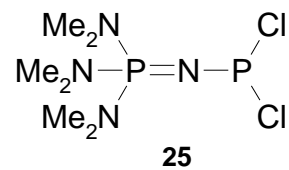
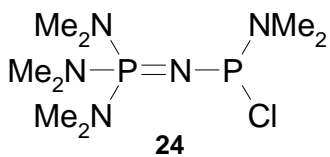
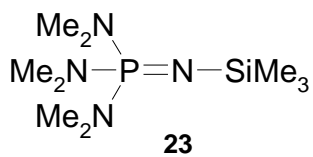
Verzeichnis der Verbindungen

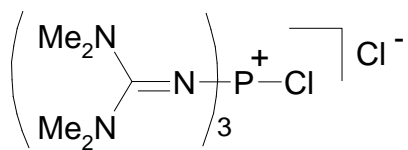
* bezeichnet neue Verbindungen,

bezeichnet synthetisch bislang nicht zugängliche Zielverbindungen.

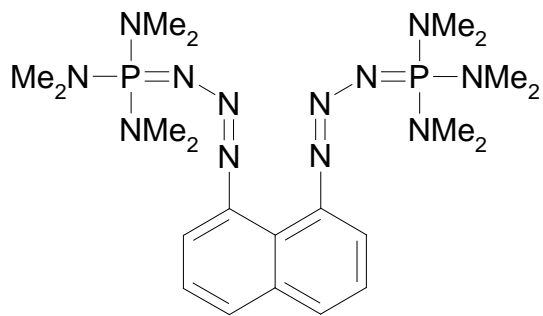




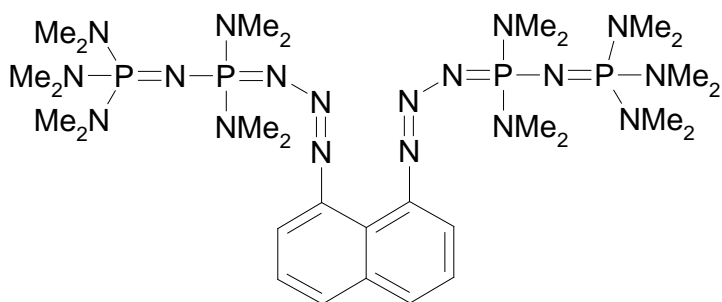




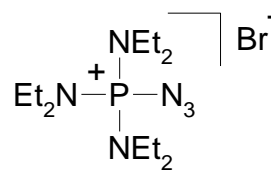
36#



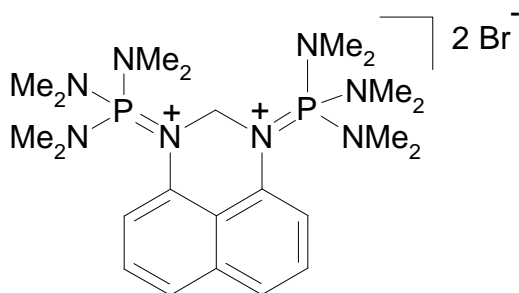
37*



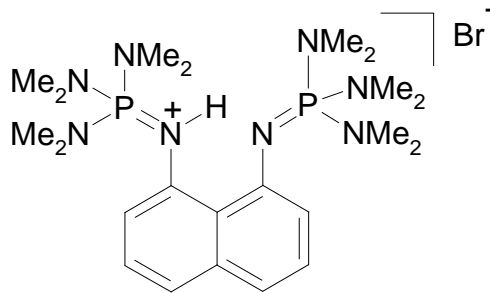
38*



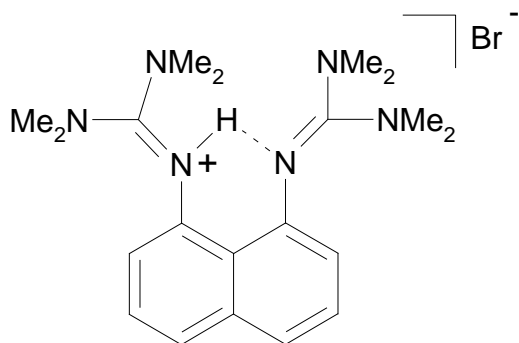
39



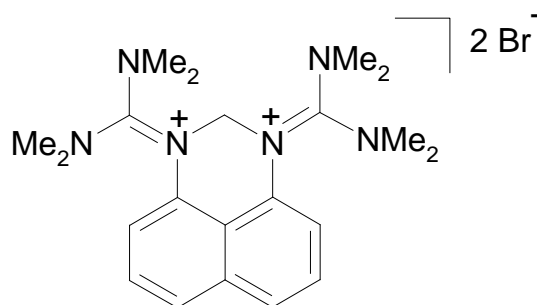
40*



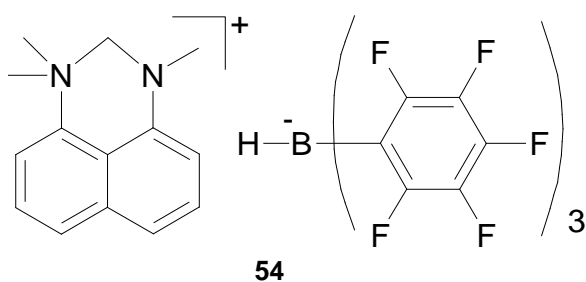
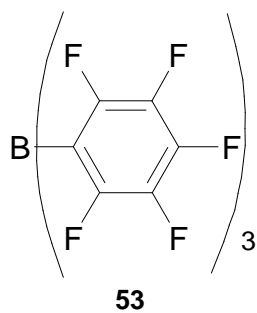
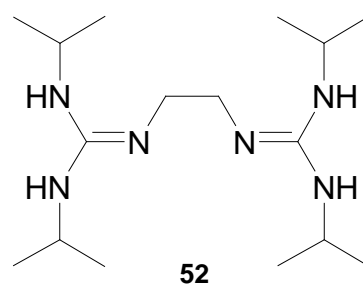
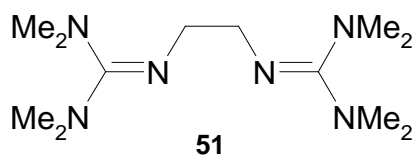
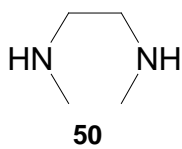
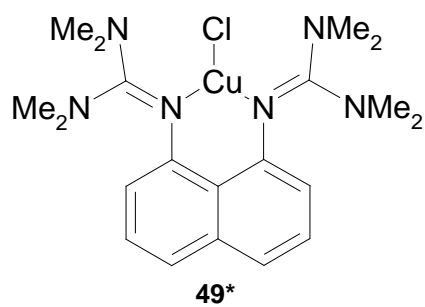
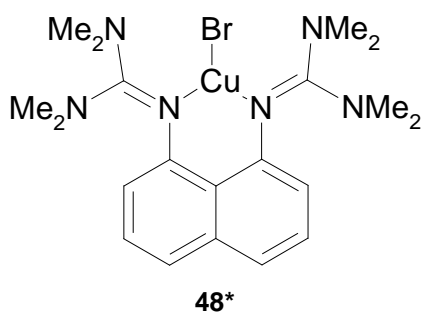
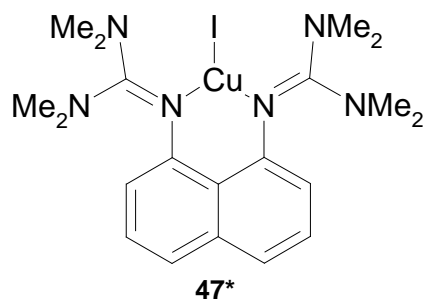
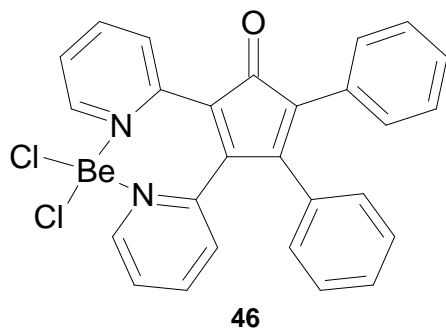
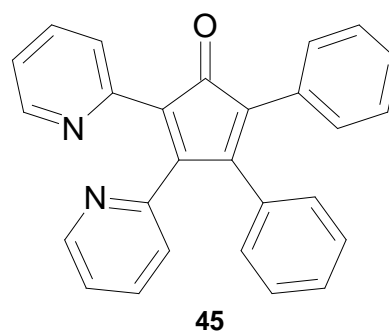
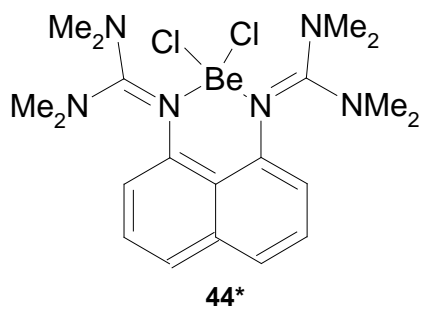
41*

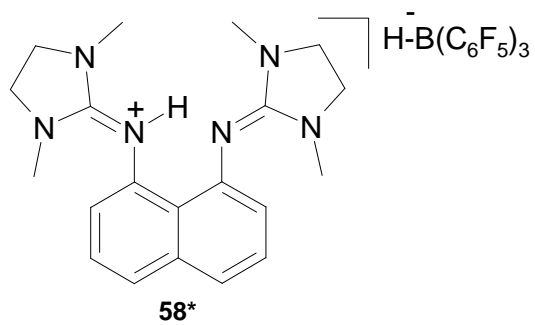
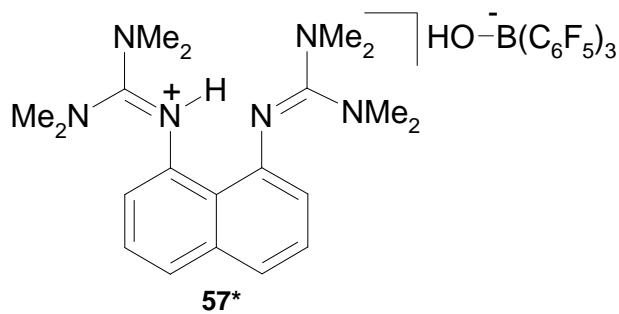
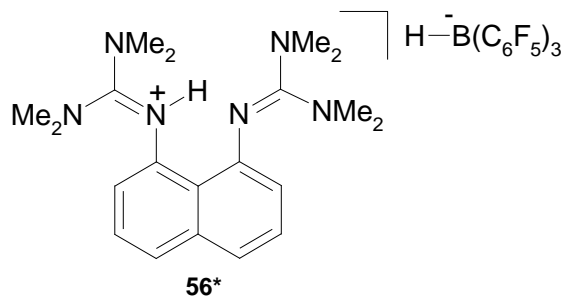
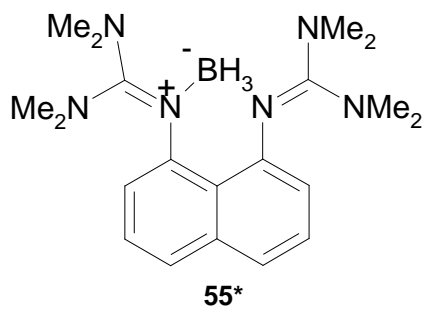


42*



43*





1.	EINLEITUNG	1
1.1	Protonenschwämme	3
1.1.1	Peralkylierte Guanidin-Protonenschwämme	6
1.1.2	Allgemeine Bestimmung der Basizität von Protonenschwämmen mittels NMR-Titration	10
1.1.3	Phosphazen-Protonenschwämme	11
1.1.3.1	Stickstoffverbindungen des Phosphors	11
1.1.3.2	<i>Schwesingers</i> Phosphazen-Basen	13
1.1.4	Bissulfoximin-Protonenschwamm	19
1.1.4.1	Sulfoximine	19
1.1.4.2	Stereoisomerie und Protonenschwämme	19
1.2	Chemische Reaktionen mit Protonenschwämmen	21
1.3	Aufgabenstellung	27
2.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	30
2.1	Darstellung von 1,8-Bis(1,3-dimethyl-1,3-imidazol-2-ylidenamino) naphthalin, DIAN	30
2.1.1	Synthese von 2-Chlor-1-methylimidazol 10	32
2.1.2	Synthese von 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumtriflat 11	32
2.1.3	Syntheseveruche zur Darstellung von DIAN	33
2.1.4	Darstellung von DIAN (5)	34
2.1.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen an DIAN	37
2.1.6	Molekülstruktur von DIAN	38
2.1.7	Protonierungsreaktion der freien Base DIAN	42
2.1.8	Molekülstruktur der konjugierten Säure von DIAN	44
2.1.9	Hydrolyseverhalten und nukleophile Reaktivität von DIAN	49
2.1.10	Bestimmung des pK_{BH}^+ -Wertes von DIAN durch NMR-Titration	52
2.1.10.1	Protonenselbstaustausch-Reaktion von DIAN	52
2.1.10.2	Bestimmung des pK_{BH}^+ -Werts von DIAN mit der Vergleichsbase TMGN	54
2.2	Sulfoximin-Protonenschwamm (<i>S,S</i>)-MPSIN (4)	61
2.2.1	Darstellung von 1,8-Bis-((<i>S</i>)- <i>S</i> -methyl- <i>S</i> -phenylsulfoximino)naphthalin, (<i>S,S</i>)-MPSIN	63
2.2.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen an (<i>S,S</i>)-MPSIN	64
2.2.3	Molekülstruktur von (<i>S,S</i>)-MPSIN	65
2.2.4	Protonierungsreaktionen von (<i>S,S</i>)-MPSIN	68
2.2.5	Molekülstruktur der konjugierten Säure	71
2.2.6	Hydrolyseverhalten und nukleophile Reaktivität von (<i>S,S</i>)-MPSIN	74
2.2.7	Kinetische Aktivität und thermodynamische Basizität von (<i>S,S</i>)-MPSIN	75
2.2.7.1	Protonenselbstaustausch-Reaktionen	75
2.2.7.2	Thermodynamische Basizität von MPSIN	77
2.3	Versuche zur Darstellung neuer superbasischer Iminophosphoran-Protonenschwämme	79
2.3.1	Synthese von Verbindungen des Typs $[X-PR_3]X$, PR_3 oder $HN=PR_3$	81

2.3.1.1	Darstellung des P ₂ -Elektrophils	81
2.3.1.2	Azaphosphatrane als Bausteine für einen neuen Iminophosphan-Protonenschwamm	84
2.3.1.3	Tris-(tetramethylguanidino)phosphan und deren Derivate	87
2.3.2	Strategien zur Synthese neuer Bisphosphazen-Protonenschwämme	92
2.3.2.1	Synthesestrategie A: Substitutionsreaktionen	94
2.3.2.2	Synthesestrategie B: <i>Staudinger</i> -Reaktion	101
	Umsetzung des 2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan 28 mit 1,8-Diazidonaphthalin zu APAN (7)	105
	Protonierung von APAN	106
	Umsetzung von 1,8-Diazidonaphthalin mit den Phosphor(III)-amiden 21 und 26	108
	Molekülstruktur des Phosphazids (38)	110
	Umsetzung von Phosphor(III)-amid mit 1,8-Diazidonaphthalin bei erhöhten Temperaturen	114
	Umsetzung von 38 mit 1,8-Diazidonaphthalin unter UV-Bestrahlung	115
	Umsetzung von Phosphor(III)-amiden mit 1,8-Diazidonaphthalin in Gegenwart von Lewisäuren	116
	Umsetzung von Phosphinen mit 1,8-Diazidonaphthalin in Gegenwart von C ₈ K	118
2.3.2.3	Synthesestrategie C: C-N-Knüpfung über eine doppelte Kreuzkupplungsreaktion	119
	<i>Ullmann</i> -Reaktion	123
	<i>Buchwald</i> -Reaktion	124
2.4	Reaktionen und Anwendungen der Protonenschwämme	125
2.4.1	Konkurrenzreaktionen: Nukleophile Substitution vs. Säure/Base-Reaktion	125
2.4.2	Protonenschwämme als Chelatliganden in der Koordinationschemie	131
2.4.2.1	Umsetzung von TMGN mit BeCl ₂	132
	Darstellung und Charakterisierung von [(TMGN)BeCl ₂] (44)	135
	Molekülstruktur von [(TMGN)BeCl ₂] (44)	136
	Umsetzung von [(TMGN)BeCl ₂] mit Antimonpentachlorid	140
	Umsetzung von [(TMGN)BeCl ₂] mit AgX-Salzen (X: TfO ⁻ , ClO ₄ ⁻)	140
2.4.2.2	Anwendung von Protonenschwämmen und anderen Guanidin-Liganden in einer Kreuzkupplungsreaktion nach <i>Buchwald</i>	141
	Umsetzung von TMGN mit Kupfer(I)-halogeniden	141
	¹ H-NMR-spektroskopische Betrachtungen der [(TMGN)CuX]-Komplexe (X= I, Br, Cl)	142
	Molekülstrukturen von [(TMGN)CuX] (X= I, Br, Cl)	143
2.4.2.3	Umsetzung von [(TMGN)CuI] mit <i>N</i> -Methylacetamid	148
2.4.2.4	Die Amidierungsreaktion von Arylhalogeniden nach <i>Buchwald</i>	150
2.4.2.5	Kupferkatalysierte Amidierungsreaktionen von Iodbenzol nach <i>Buchwald</i>	151
	Darstellung von <i>N</i> -Methylphenylacetamid	152
	Darstellung von <i>N</i> -Methylphenylformamid	153
	Darstellungsversuche von <i>N</i> -Methylphenylformamid mit TMGN als Base	154
2.4.2.6	Heterolytische Wasserstoffspaltung mit Guanidin-Protonenschwämmen und Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) als Lewisäure	155
2.4.2.7	Umsetzung von Protonenschwämmen mit BCF	156
2.4.2.8	Allgemeine Durchführung der Wasserstoffspaltungsexperimente	165

2.4.2.9	Umsetzung der Protonenschwämme mit BCF in Gegenwart von Wasserstoff	166
	Molekülstruktur von [TMGN-H][H-BCF]	169
2.4.2.10	Mechanismusvorschläge für die Spaltung von molekularem Wasserstoff durch "frustrierte Säure-Base-Paare"	173
2.4.2.11	Umsetzung von TMGN-BH ₃ -Addukt mit Wasserstoff in Toluol.	176
2.4.2.12	Wasserstoffspaltung durch weitere Protonenschwämme mit BCF-Aktivierung	177
3.	ZUSAMMENFASSUNG	180
3.1	Summary	192
4.	EXPERIMENTELLER TEIL	204
4.1	Darstellung neuer Protonenschwämme	206
4.1.1	Darstellung von 2-Chloro-1-methylimidazol	206
4.1.2	Darstellung von 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumtriflat	207
4.1.3	1:1-Kupplung von 1,8-Diaminonaphthalin und 2-Chloro-1,3-dimethyl-imidazoliumtriflat	207
4.1.4	Darstellung von 1,8-Bis(1,3-dimethyl-1,3-imidazol-2-ylidenamino)naphthalin DIAN	208
4.1.5	Protonierung von DIAN mit NH ₄ PF ₆	209
4.1.6	Experimentelle Bestimmung des pK _{BH} ⁺ -Wertes von DIAN	210
4.1.6.1	¹ H-NMR-spektroskopische Daten von TMGN und [TMGN-H][PF ₆]	210
4.1.6.2	Protonenselbstaustausch-Reaktion	211
4.1.6.3	Für die pK _{BH} ⁺ -Wert-Bestimmung von DIAN, Vierkomponenten-Protolysegleichgewichtsreaktion zwischen DIAN, [DIAN-H][PF ₆], TMGN, [TMGN-H][PF ₆]	211
	Die Berechnung des pK _{BH} ⁺ -Wertes von DIAN	212
4.1.7	Hydrolyse-Experimente mit DIAN	213
4.1.8	Nukleophilie von DIAN	213
4.2	Darstellung von 1,8-Bis((S)-S-methyl-S-phenylsulfoximin)naphthalin, (S,S)-MPSIN	214
4.2.1	1,8-Diodonaphthalin 16	214
4.2.2	(S)-S-Methyl-S-phenylsulfoximin 17	214
4.2.3	Darstellung von 1,8-Bis((S)-S-methylphenylsulfoximin)naphthalin, MPSIN	215
4.2.4	Die Protonierungsreaktion von MPSIN mit HBF ₄ ·Et ₂ O	216
4.2.5	Hydrolyse-Experiment von (S,S)-MPSIN	217
4.2.6	Nukleophilie Reaktion von (S,S)-MPSIN	217
4.2.7	Selbstaustauschreaktion zwischen (S,S)-MPSIN und (S,S)-[MPSIN-H][BF ₄]	217
4.3	Darstellung von 1,8-Bis-(tetramethylguanidino)naphthalin, TMGN	217
4.4	Darstellung von 1,8-Bis-(dimethylethylengunidino)naphthalin, DMEGN	219
4.5	Darstellung von 1,8-Bis-(hexamethylaminophosphazanyl)naphthalin, HMPN	219
4.6	Beschreibung der Versuche zur Darstellung neuer Iminophosphoran-Protonenschwämme	220
4.6.1	Darstellung von P ₁ -Base	220
4.6.1.1	Darstellung von Amino-tris-(dimethylamino)phosphonium tetrafluoroborat	220

4.6.1.2	Darstellung von Tris-(dimethylamino)iminophosphoran	221
4.6.2	Darstellung von P ₂ -Elektrophil	222
4.6.2.1	Darstellung von Bis-(<i>N,N'</i> -dimethylamino)chlorophosphin	222
4.6.2.2	Darstellung von <i>N</i> -Trimethylsilyltrisdimethylaminophosphinimin	222
4.6.2.3	Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -(tris-(dimethylamino)phosphoranyliden)-phosphordiamid chlorid	223
4.6.2.4	Darstellung von <i>N'</i> -(Tris-(dimethylamino)phosphoranyliden)phosphoramid dichlorid	224
4.6.2.5	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-[<i>N'</i> -tris-(dimethylamino)phosphoranyliden]phosphor triamid	224
4.6.2.6	Darstellung von P ₂ -Elektrophil 27	225
4.6.3	Darstellung von Azaphosphatran	226
4.6.3.1	Darstellung von Azaphosphatranium chlorid	226
4.6.3.2	Deprotonierung von Azaphosphatranium chlorid	226
4.6.3.3	Bromierung von Azaphosphatran	227
4.6.4	Darstellungsversuche von Guanidinophosphanen	228
4.6.4.1	Darstellung von Tris-[<i>N</i> -(<i>N',N',N'',N''</i> -tetramethyl)guanidino]phosphonium hydrogendichlorid	228
	Reaktion von PCl ₃ mit HTMG	228
	Reaktion von PCl ₃ mit Me ₃ SiTMG	228
4.6.4.2	Darstellung von Tris-(tetramethylguanidino)phosphoraniminium hydro- tetrafluoroborat 35	229
4.6.4.3	Darstellung von Tris-(tetramethylguanidino)iminophosphoran	230
4.7	Verknüpfungsversuche der P-N-Bindung über Substitutionsreaktion	231
4.7.1	Allgemeine Reaktionsdurchführung mit Hilfsbasen aus Kategorie I	231
4.7.2	Allgemeine Reaktionsdurchführung mit Hilfsbasen aus der Kategorie II	231
4.7.3	Verknüpfungsversuche der P-N-Bindung über eine <i>Staudinger</i> -Reaktion	232
4.7.3.1	Darstellung von 1,8-Diazidonaphthalin	232
4.7.3.2	Darstellung von 1,8-Bis-(azaphosphatranyl)naphthalin APAN (7)	233
	Protonierung von APAN	234
4.7.3.3	Umsetzung von 1,8-Diazidonaphthalin mit 26	234
4.7.3.4	Umsetzung von 1,8-Diazidonaphthalin mit Tris-(dimethylamino)phosphan	235
4.7.3.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von 1,8-Diazidonaphthalin mit Phosphanen bei erhöhten Temperaturen	236
4.7.3.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung des Phosphor(III)-amids mit 1,8-Diazidonaphthalin unter UV-Bestrahlung	237
4.7.3.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung des Phosphor(III)-amids mit 1,8-Diazidonaphthalin in Gegenwart von Lewissäuren	237
4.7.3.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung des Phosphor(III)-amids mit 1,8-Diazidonaphthalin in Gegenwart von C ₈ K	237
4.7.4	Verknüpfungsversuche der C-N-Bindung über <i>Ullmann</i> -Kupplung und <i>Buchwald</i> -Reaktion	238
4.7.4.1	Umsetzung von 1,8-Diiodonaphthalin mit Iminophosphoranen über eine <i>Ullmann</i> -Kupplung	238
4.7.4.2	Umsetzung von 1,8-Diiodonaphthalin mit Iminophosphoranen über eine <i>Buchwald</i> -Reaktion	239

4.8	Anwendung von Protonenschwämmen in der Chemie	241
4.8.1	Umsetzung von TMGN und HMPN mit Dibrommethan	241
4.8.2	TMGN als Ligand für Be ²⁺ - und Cu ⁺ -Halogenide	242
4.8.2.1	TMGN als Ligand für BeCl ₂	242
4.8.2.2	Umsetzung von Cu(I)-Halogeniden mit TMGN als Ligand	243
	[TMGNCuI]	243
	[TMGNCuBr]	244
	[TMGNCuCl]	244
4.8.3	Protonenschwämme und Guanidin-Liganden in der Amidierungsreaktion von Arylhalogeniden nach <i>Buchwald</i>	245
4.8.3.1	Darstellung der Liganden für die Amidierungsreaktion von Iodbenzol	245
	Synthese von 1,2-Bis-(tetramethylguanidino)ethan (TMGE)	245
	Synthese von 1,2-Bis-(1,1-Isopropylguanidino)ethan (IGE)	246
4.8.3.2	Kupferkatalysierte Amidierungsreaktionen von Arylhalogeniden nach <i>Buchwald</i>	247
	Darstellung von <i>N</i> -Methylphenylformamid	247
	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur kupferkatalysierten Darstellung von <i>N</i> -Methyl-phenylformamid unter Verwendung von Protonenschwämmen und ethylenverbrückten Guanidinen als Liganden	248
	Darstellung von <i>N</i> -Methylphenylacetamid	249
	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur kupferkatalysierten Darstellung von <i>N</i> -Methyl-phenylacetamid unter Verwendung von Protonenschwämmen und ethylenverbrückten Guanidinen als Liganden	250
4.8.4	Heterolytische Wasserstoff-Spaltung mit Lewissäuren und Lewisbasen	250
4.8.4.1	Darstellung von Tris-(pentafluorophenyl)boran BCF	250
4.8.4.2	Umsetzung von TMGN mit [BH ₃ ·SMe ₂]	251
4.8.4.3	Die Stoffmenge des eingeleiteten Wasserstoffes	252
4.8.4.4	Umsetzung von DMAN mit BCF in Gegenwart von Wasserstoff	252
4.8.4.5	Umsetzung von TMGN mit BCF und H ₂ in Toluol bei RT	253
4.8.4.6	Umsetzung von TMGN mit BCF und H ₂ in Toluol bei 80 °C	256
4.8.4.7	Umsetzung von DMEGN mit BCF und H ₂ in Toluol bei 80 °C	257
4.8.4.8	Umsetzung von TMGN-BH ₃ mit Wasserstoff in Toluol	258
5.	ANHANG	259
5.1	Abkürzungsverzeichnis	259
5.2	Datensammlungen und Verfeinerungen der Kristallstrukturanalyse	262
6.	LITERATURVERZEICHNIS	272

1. Einleitung

Viele Reaktionen der organischen Chemie werden durch die Abstraktion eines Protons eingeleitet. In anderen synthetischen Transformationen ist es notwendig, im Laufe einer Reaktion freigewordene Protonen abzufangen. Dafür werden Reagenzien benötigt, die als Protonenakzeptoren fungieren und dabei keine unerwünschten Nebenreaktionen eingehen. Neben anorganischen Basen haben Amine mit sperrigen Alkylsubstituenten breite Anwendung als Hilfsbasen in der organischen Synthese gefunden. Je höher der sterische Anspruch der eingeführten *N*-Alkylreste ist, desto stärker übernimmt ein Amin die Funktion einer Hilfsbase statt der eines Nucleophils. In diesem Zusammenhang präsentierten *Hünig et al.*^[1] Ethyldiisopropylamin und Ethyldicyclohexylamin. In Hinblick auf ihre Basizität sind sie mit Triethylamin vergleichbar, wobei ihre Nucleophilie jedoch infolge sterischer Hinderung stark vermindert ist. Beide Amine lassen sich dennoch durch Alkylierungsmittel wie Fluorsulfonsäurealkylester, Trialkyloxoniumsalze, aber auch bei erhöhter Temperatur durch Methyljodid quarternisieren.^[2] Starke Amidinbasen wie 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (**DBN**) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (**DBU**) zeigen ähnliche Eigenschaften wie die zuvor erwähnten Amine.^[3, 4] *Alder et al.*^[5] gelang die Darstellung einesamins, das durch Alkylierungsmittel nicht quarternisiert wird und eine ungewöhnlich hohe Basizität aufweist. Während der pK_{BH^+} -Wert von Triethylamin in Wasser 10.75^[2] beträgt, hat 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (**DMAN**) im wässrigen Milieu einen pK_{BH^+} -Wert von 12.34.^[2] **DMAN** wird als Protonenschwamm bezeichnet.

Als Hilfsbasen können auch Guanidine, welche in der Natur, etwa in der Aminosäure Arginin, als Basen dienen, zum Einsatz kommen. Die Isolierung des Guanidins gelang erstmals beim oxidativen Abbau von Guano^[6] (*Strecker*, 1861),^[7] wobei die freie Base nur schwer zugänglich ist. Im Vergleich zur freien Base ist die konjugierte Säure mesomeriestabilisiert (s. Abbildung 1.1). In Wasser beträgt der pK_{BH^+} -Wert von Guanidin 13.70.^[8]

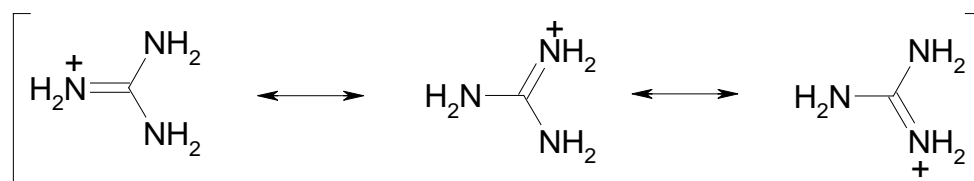


Abbildung 1.1: Mesomeriestabilisiertes Guanidinium-Kation.

In der Natur kommt Guanidin, auch Iminoharnstoff genannt, im Saft der Zuckerrübe und in den Samen der Wicken vor. Guanidinderivate spielen in vielen biologischen Prozessen eine Rolle, wobei die wichtigsten Derivate L(+)-Arginin, Kreatin und Kreatinin sind.

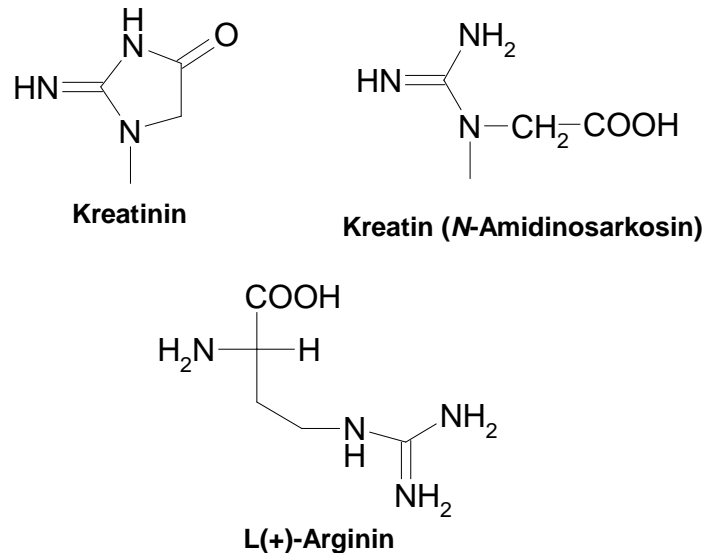


Abbildung 1.2: Darstellung von L(+)-Arginin, Kreatin und Kreatinin.

L(+)-Arginin ist ein Proteinbaustein. Kreatin befindet sich im Muskelsaft der Wirbeltiere und in geringerer Menge im Gehirn und im Blut. Kreatinin entsteht im Organismus aus Kreatinphosphat, dem energiereichen Phosphatspeicher der Muskeln, und ist als Endprodukt des Muskelstoffwechsels regelmäßig ein Bestandteil des Harns. Guanidinderivate finden in Flammenschutzmitteln und Harzen Verwendung. Substanzen wie Nitroguanidine, Aminoguanidiniumnitrat und Tetrazen, die von Guanidin abgeleitet sind, werden im Bereich der Sprengstoffherstellung eingesetzt.

Die extreme Basenstärke von Guanidinen ist altbekannt.^[8] Seit den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden allerdings sterisch gehinderte Guanidine synthetisiert und untersucht. Wie bei Aminen kann durch Peralkylierung der drei Stickstoffatome des Guanidins die Basenstärke erhöht werden. *Geró et al.*^[4] beschrieben die Alkylierung der drei Stickstoffatome des Guanidins ausgehend von Harnstoff über die Zwischenstufe des Vilsmeiersalzes.

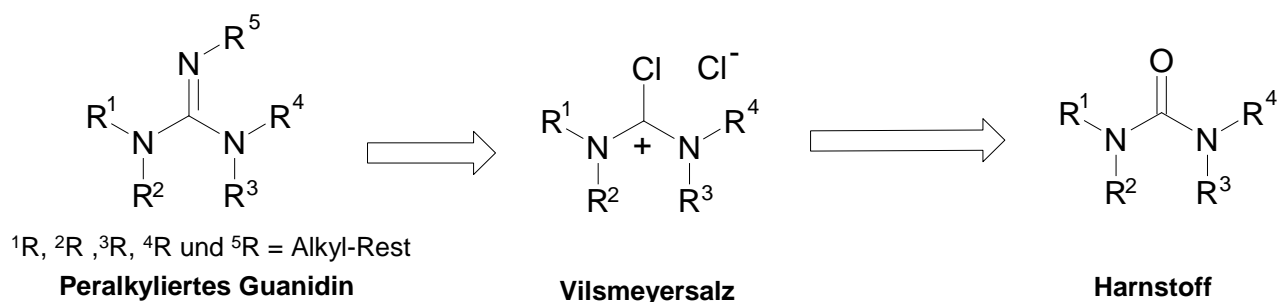


Abbildung 1.3: Retrosynthese peralkylierter Guanidine.

Der pK_{BH^+} -Wert des Pentamethylguanidinium-Kations beträgt in MeCN $25.0^{[9]}$ und liegt somit zwischen dem eines tertiären Alkylamins und dem eines anionischen sekundären Alkylamid-liganden wie LDA (Lithiumdiisopropylamid).

1.1 Protonenschwämme

Die Acidität eines Protons einer organischen Stickstoffbase hängt von strukturellen Faktoren so wie von induktiven, mesomeren und sterischen Effekten ab. Die Annahme, dass die pK_{BH^+} -Werte von Anilin, *N,N*-Dimethylanilin und 1,8-Bis(dimethyl)naphthalin in derselben Größenordnung liegen sollten, hat sich als falsch erwiesen. Überraschenderweise fanden *Alder et al.* im Jahre 1968 für 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (**DMAN**) einen im Vergleich zu 1,8-Diaminonaphthalin sieben Mal höheren pK_{BH^+} -Wert (s. Abbildung 1.4).

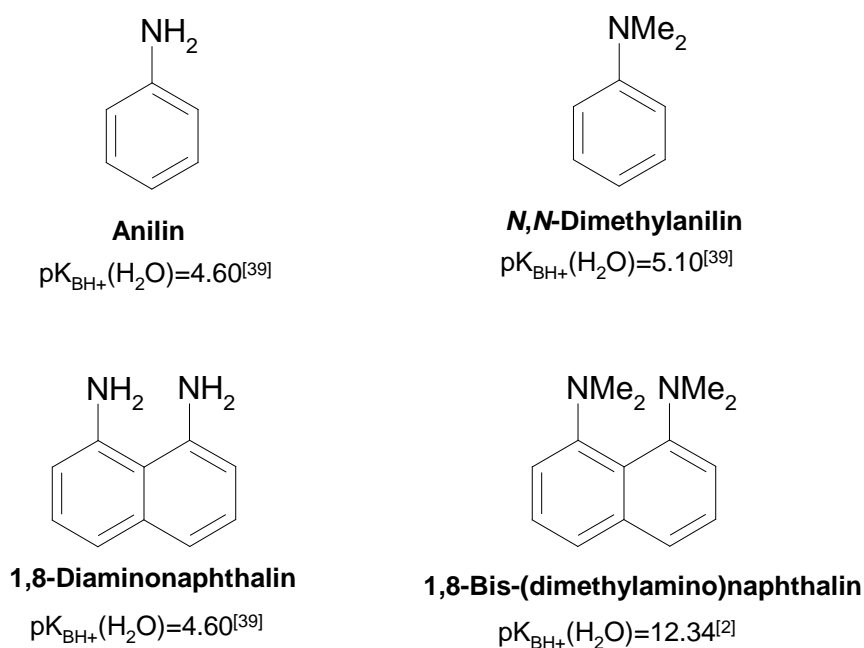


Abbildung 1.4: Basizitätsstärke ausgewählter aromatischer Amine.

Die Ursachen dieser unerwartet hohen Basizität von **DMAN** wurden von *Hibbert et al.*^[10a-b] und *Alder et al.*^[10b-e] eingehend untersucht. Einer der wichtigsten Aspekte dieser drastischen Basizitätszunahme ist der im Vergleich zu 1,8-Diaminonaphthalin höhere sterische Anspruch der Substituenten in der 1- und 8-Position. *Alder* zeigte durch die sukzessive *N,N'*-Methylierung von 1,8-Diaminonaphthalin, dass eine *N*-Trimethylierung lediglich eine Erhöhung des pK_{BH^+} -Wertes um zwei Einheiten zur Folge hat ($pK_{BH^+}(H_2O)=6.43^{[5]}$), während eine *N*-Tetramethylierung den sprunghaften Anstieg der Basizität bewirkt ($pK_{BH^+}(H_2O)=12.34^{[5]}$). Dass eine Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten am Basizitätszentrum die Basizität erhöht, wird am Beispiel des 1,8-Bis(diethylamino)naphthalins deutlich, da dessen pK_{BH^+} -Wert in Wasser 12.7^[5a, 10] beträgt. Diese Basizitätszunahme mit steigendem sterischen Anspruch an den Stickstoffatomen von **DMAN** wird auf zwei Faktoren zurückgeführt: Erstens wird eine Anordnung der Alkylgruppen in 1- und 8-Position zueinander erzwungen, in der durch die Abstoßung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen die freie Base destabilisiert, das Naphthalin-Rückgrat beispielsweise verdrillt wird. Zweitens wird durch eine Monoprotonierung der freien Base eine intramolekulare Wasserstoffbrücke (IHB) ausgebildet, die wegen des strukturell fixierten kurzen N...N-Abstandes besonders stabil ist. Dadurch wird die destabilisierende Wirkung der freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatomen aufgehoben und die sterische Spannung stark verringert. Die freie Base **DMAN** lässt sich trotz des Vorhandenseins zweier basischer Aminofunktionen auch bei Zugabe starker Säuren wie Perchlorsäure im Überschuss nicht ein zweites Mal protonieren. Dieses Verhalten von **DMAN** zeigt, dass die IHB-Wechselwirkung außerordentlich stark ist. Der hohe sterische Anspruch hat nicht nur eine hohe Basizität der Protonenschwämme, sondern auch eine langsame Protonenaustauschgeschwindigkeit zur Folge. Neben der stabilen IHB ist hierfür deren gute Abschirmung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Basizitätszentrum als Grund zu nennen. Der hohen thermodynamischen Basizität von **DMAN** bei gleichzeitiger kinetischer Inaktivität hat diese Gruppe von Verbindungen den Namen „Protonenschwamm“ zu verdanken. Die Bezeichnung „proton sponge“ wurde von ALDRICH CHEMICALS CO. Milwaukee als Handelsname für **DMAN** eingeführt.^[11]

Eine andere Methode, die Basizität von **DMAN**-Derivaten zu erhöhen, besteht in der Einführung zusätzlicher Substituenten an das Naphthalin-System. So wurde beispielsweise eine 2,7-Disubstitution durch Methoxy-Gruppen^[10b] und eine 4,5-Disubstitution durch Dimethylamino-Gruppen durchgeführt.^[11] Die Erhöhung der Basizität ist hier neben dem +M-Effekt der Substituenten auch sterischen („buttressing“) Effekten zuzuschreiben.^[10b, c, 11]

Anstatt Variationen an der Peripherie von Naphthalin vorzunehmen, kann auch der strukturell fixierte N...N-Abstand durch das Grundgerüst eines Protonenschwammes gesteuert werden. In den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden „Nicht-Naphthalin-Protonenschwämme“ von *Staab et al.* und von *Schwesinger et al.* synthetisiert und untersucht. In der Arbeitsgruppe um *Staab* wurden Protonenschwämme vom Fluoren-,^[12a] Heterofluoren-^[12b] und Phenanthren-Typ^[12c] dargestellt.

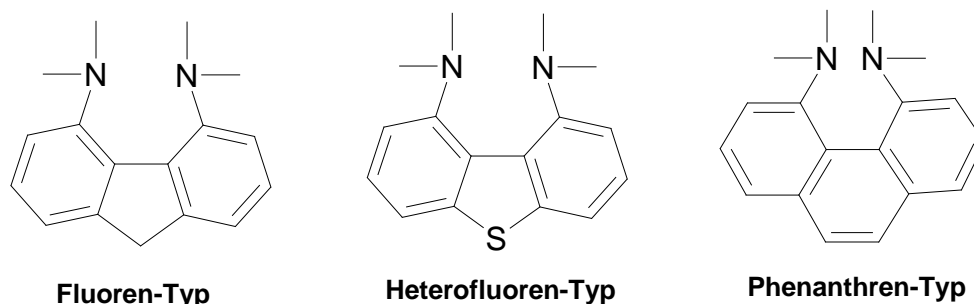


Abbildung 1.5: Verschiedene aromatische Grundstrukturen von Protonenschwämmen.

Schwesinger et al.^[12d] gelang es, einen Protonenschwamm vom Vinamid-Typ ($pK_{BH^+}(MeCN)=29.22$) zu synthetisieren (s. Abbildung 1.6), der einerseits eine hohe thermodynamische Basizität und andererseits eine hohe kinetische Aktivität besitzt.

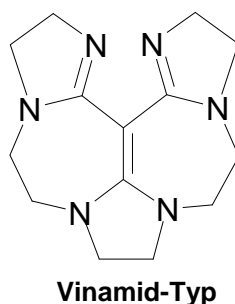


Abbildung 1.6: Der Vinamid-Typ Protonenschwamm von *Schwesinger et al.*

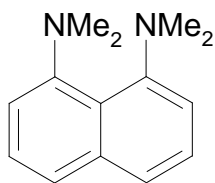
Jedoch ist die Darstellung dieses Protonenschwamm-Typs aufwändig. Darüber hinaus zeigt er mäßige Stabilität sowie mäßige Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln.^[12d]

Bei Betrachtung der konjugierten Säuren der in Abbildung 1.4, Abbildung 1.5 und Abbildung 1.6 dargestellten Protonenschwämme wird deutlich, dass der strukturell fixierte N...N-Abstand in folgender Reihenfolge abnimmt: **DMAN** (262.9 pm) > Fluoren-Typ (262.6 pm) > Phenanthren-Typ (254.4 pm) > Vinamid-Typ (254.1 pm). Dieser Trend spiegelt sich jedoch nicht in den thermodynamischen Basizitäten der genannten Protonenschwämme wider: Phenanthren-Typ < **DMAN** < Fluoren-Typ <<<< Vinamid-Typ. Folglich hängt die

Basizitätsstärke der Protonenschwämme nicht nur vom N...N-Abstand der beiden Basizitätszentren ab, sondern von diversen anderen Faktoren: Ausmaß der Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome Stärke der Wasserstoffbrückenbindung der konjugierten Säure und Protonenaffinität der chelatisierenden Gruppen. Diese drei Aspekte sollten bei der Entwicklung neuer Protonenschwämme stets berücksichtigt werden. Wie bereits beschrieben reicht es bei weitem nicht aus, nur das Grundgerüst der Protonenschwämme zu variieren. Darüber hinaus scheinen die synthetischen Grenzen im Rahmen dieser Bemühungen erreicht zu sein. Um die kinetische Inaktivität der Protonenschwämme zu überwinden und gleichzeitig die Erhöhung der thermodynamischen Basizität zu bewerkstelligen, erscheint es sinnvoll, die Peripherie des Basizitätszentrums eines Protonenschwamm-Grundgerüsts zu modifizieren.

1.1.1 Peralkylierte Guanidin-Protonenschwämme

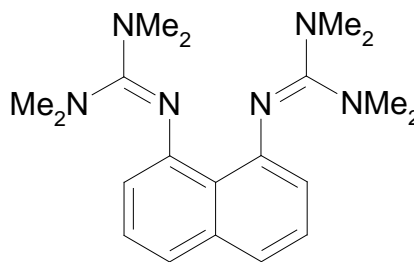
Mitte bis Ende der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts wurden von *Lamas-Saiz et al.*^[13] Arbeiten auf dem Gebiet peralkylierter Protonenschwämme und von *Pozharskii*^[14] auf 1,8-Diaminonaphthalin basierende Arbeiten veröffentlicht und diskutiert. Bis heute ist das Thema „Protonenschwämme“ sowohl unter synthetisch als auch unter theoretisch arbeitenden Chemikern Gegenstand der Forschung. Im Jahr 2002 haben *Sundermeyer et al.* neue Protonenschwämme auf Guanidinbasis mit Naphthalin-Gerüst eingeführt.^[15, 16, 17] Guanidine zeigen von Natur aus eine höhere Basizität als Amine, so dass es sinnvoll ist, die beiden Aminfunktionen des Naphthalins durch zwei Guanidineinheiten zu ersetzen. Das gelang *Sundermeyer et al.*^[15] mit 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin (**TMGN**). **TMGN** ist eine stabile neutrale organische Base mit chelatisierender Protonen-Akzeptor-Funktion, ein „Protonenschwamm“. In Acetonitril besitzt **TMGN** einen experimentellen pK_{BH^+} -Wert von 25.10.^[15] Damit weist **TMGN** eine im Vergleich zu **DMAN** fast um sieben Größenordnung höhere Basizität auf.



1,8-Bis-(dimethylamino)naphthalin

DMAN

$$pK_{\text{BH}^+}(\text{MeCN})=18.80^{[10a]}$$



1,8-Bis-(tetramethylguanidino)naphthalin

TMGN

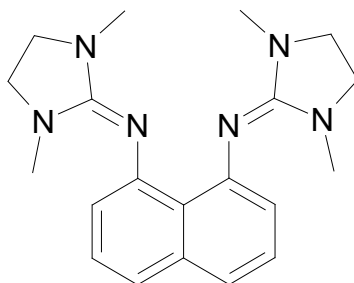
$$pK_{\text{BH}^+}(\text{MeCN})=25.10^{[15]}$$

Abbildung 1.7: Der klassische Protonenschwamm DMAN und TMGN.

Die quantenchemischen Rechnungen von *Maksić et al.* unterstützen die experimentellen Befunde für **TMGN**.^[16] Sie zeigen das Zusammenspiel zweier antagonistischer Faktoren bei der Bestimmung der Basizität in einem mäßig polaren Lösungsmittel wie Acetonitril. Die innere Gasphasen-Protonen-Affinität und deren Wirkungsgrad ergeben sich aus dem Verhältnis zwischen der positiven Ladung der konjugierten Säure und der Größenordnung der Molekularfläche.^[16] Während 1-Tetramethylguanidinnaphthalin eine Protonenaffinität (PA) von $244.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einen pK_{BH^+} -Wert (MeCN) von 20.50 (theoretisch) aufweist, ergeben sich im Falle von **TMGN** eine PA von $257.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ein pK_{BH^+} -Wert (MeCN) von 25.40 (theoretisch). Dabei ist die dramatische Zunahme der Protonenaffinität (PA) und Basizität im Falle von **TMGN** auf das Vorhandensein eines chelatisierten Protons in einer asymmetrischen IHB zurückzuführen. Diese Berechnungen stimmen sehr gut mit dem experimentell bestimmten pK_{BH^+} -Wert von 25.10 (MeCN) überein.^[15]

Auf Grund der geringeren sterischen Hinderung der sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome des Basizitätszentrums von **TMGN** verglichen mit den sp^3 -hybridisierten Stickstoffatomen von **DMAN** kann **TMGN** schneller eine Protonenaustauschreaktion eingehen. Folglich ist **TMGN** kinetisch aktiver als **DMAN**. Die Kristallstrukturanalyse und spektroskopische Daten der konjugierten Säure von **TMGN** zeigen, dass das Proton in einer unsymmetrischen intramolekularen Wasserstoffbrücke chelatisiert ist. **TMGN** kann nach der Monoprotonierung nur mit sehr starken Säuren bisprotoniert werden. Die nukleophilen Eigenschaften eines Protonenschwammes werden gegenüber dem Elektrophil Ethyliodid getestet.^[15] Durch die Umsetzung eines Protonenschwammes mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ treten zwei Konkurrenzreaktionen auf: Quarternisierung (Nukleophilie) vs. Eliminierung (Säure-Base-Reaktion). Außerdem zeigt **TMGN** eine geringere Nukleophilie (Quarternisierung) in Gegenwart von $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$. Hinzu kommt eine im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Guanidinen wie 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (**MTBD**) erhöhte Hydrolyselabilität.^[15]

Ein zweiter Protonenschwamm, der ein Naphthalin-Gerüst mit zwei Peralkylguanidinfunktionen besitzt, ist 1,8-Bis-(dimethylethylenguanidin)naphthalin (**DMEGN**).^[17]



1,8-Bis-(dimethylethylenguanidino)naphthalin

DMEGN (2)

Abbildung 1.8: Peralkylierter Guanidin-Protonenschwamm DMEGN.

Die experimentelle Bestimmung des pK_{BH^+} -Wertes von **DMEGN** blieb mit verschiedenen Basen, einschließlich **TMGN**, erfolglos. Unabhängig von der Frequenz des NMR-Spektrometers (300 - 500 MHz), Lösungsmittel und Temperatur wurden nur breite, nicht grundliniengetrennte Signale für die Protonen des Basizitätszentrums beobachtet. Dies macht die Quantifizierung der im Protolysegleichgewicht vorhandenen Spezies unmöglich. Daraus kann geschlossen werden, dass die kinetische Aktivität von Protonenaustauschreaktionen im Falle von **DMEGN** höher sein muss als für **TMGN**.^[17] Sowohl die Kristallstrukturanalyse als auch NMR-spektroskopische Untersuchungen der konjugierten Säure von **DMEGN** zeigen, dass sich das Proton am Basizitätszentrum in einer unsymmetrischen IHB befindet.

Der Grundgedanke für die Zyklisierung bestand darin, die $p-\pi$ -Orbitale innerhalb der CN_3 -Baugruppe des Guanidinrestes in Konjugation zueinander zu bringen, um so eine höhere Basizität als bei **TMGN** zu erreichen. In einem solchen System sollte die freie Rotation der *N*-Methyl-Fragmente verhindert und damit die Coplanarität zwischen den $p-\pi$ -Orbitalen und den freien Elektronpaaren der Stickstoffatome im Fünfring gewährleistet werden. Überraschenderweise hat **DMEGN** jedoch eine niedrigere Basenstärke als **TMGN**, was jedoch auch durch theoretische Berechnungen unterstützt wird. Die berechnete $PA(MP2)_{gas}$ von **DMEGN**^[17] beträgt $250.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und der pK_{BH^+} -Wert 23.00 (theoretisch). Dabei belegen die Rechnungen und Kristallstrukturanalysen, dass das gesättigte Fünfring-Guanidin aus sterischen Gründen keine ideale Planarität aufweist.

Weiterhin belegen die DFT-Rechnungen, dass die Pyramidalisierung der peripheren Dialkylaminogruppen im gesättigten fünfgliedrigen Ring den größten Einfluss auf die

Gasphasen-Protonenaffinität und den $pK_{BH^+}(MeCN)$ -Wert hat. In den beiden Protonenschwämmen **TMGN** und **DMEGN** sind die zentralen CN_3 -Guanidin-Einheiten planar. Um eine bessere π -Konjugation in diesem System zu bewerkstelligen, sollten sich die peripheren NC_3 -Amino-Einheiten mit den CN_3 -Guanidin-Einheiten in einer Ebene befinden.

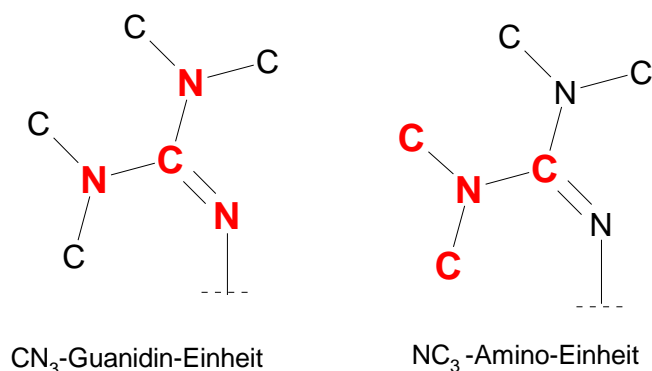


Abbildung 1.9: CN_3 - und NC_3 -Einheiten in einem peralkylierten Guanidin-Fragment.

Durch den gesättigten fünfgliedrigen Ring führt zu einer erheblichen Pyramidalisierung an den beiden Stickstoffatome der peripheren Dialkylaminogruppen, so dass eine ideale π -Konjugation der beiden NC_3 -Amino-Einheiten mit der zentralen CN_3 -Einheit verhindert wird.^[17]

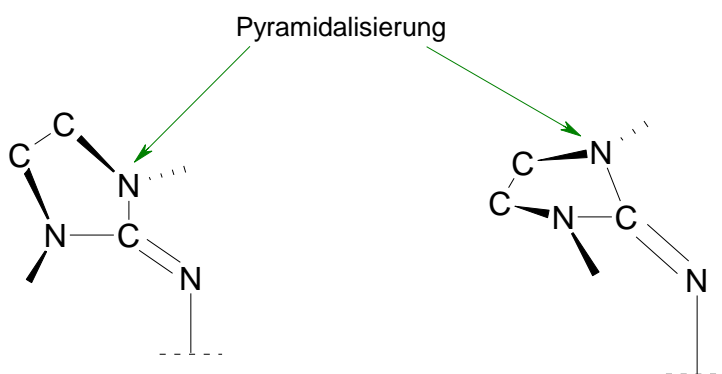


Abbildung 1.10: Pyramidalisierung bei ungesättigten fünfgliedrigen Heterozyklen.

Zwar sind die offenkettigen Dialkylamino-Einheiten im Falle von **TMGN** sterisch anspruchsvoller als im Falle des gesättigten fünfgliedrigen Ringes. Aber eine dieser Amino-Einheiten kann die Konformation einnehmen, die notwendig ist, um mit der zentralen CN_3 -Einheit in einer Ebene zu liegen und damit eine bessere π -Konjugation zwischen einer NC_3 -Einheit und der zentralen CN_3 -Einheit zu realisieren.

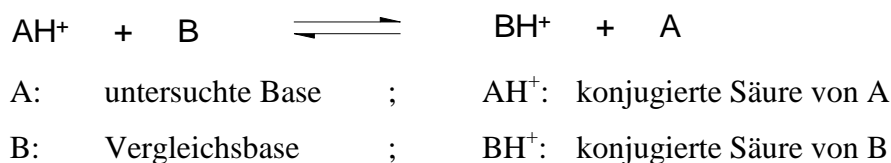
Um mit peralkylierten Guanidinsystemen bessere Basizitäten als mit **TMGN** zu erzielen, erscheint es an Hand der von **DMEGN** gewonnenen Erkenntnisse folgerichtig, an Stelle

gesättigter fünfgliedriger Ringe ungesättigte fünfgliedrige Ringe einzuführen, um eine Pyramidalisierung zu umgehen. DFT-Berechnungen^[17] zeigten ebenfalls, dass der in gesättigten fünfgliedrigen Ringen auftretende Effekt der Pyramidalisierung durch die Einbindung der *peri*-ständigen Stickstoffatome in ein planares aromatisches System vermieden wird. Dafür sollte sich das 1,3-Dimethylimidazol-System eignen.

1.1.2 Allgemeine Bestimmung der Basizität von Protonenschwämmen mittels NMR-Titration

Um die Basenstärke eines Protonenschwammes zu bestimmen, gibt es unterschiedliche Methoden: die klassische Titrationsmethode sowie diejenige mittels analytischer Instrumente wie UV/Vis-Spektroskopie. Neben der Vergleichsbasis ist die Lösungsmittelwahl für die Bestimmung der Basizität (pK_{BH^+} -Wert) eines Protonenschwammes entscheidend. In der Literatur haben dafür neben Alkoholen und Wasser unterschiedliche Lösungsmittel Anwendung gefunden, z.B. Dimethylsulfoxid (**DMSO**), Tetrahydrofuran (**THF**) und Acetonitril (**MeCN**),^[18a, b] wobei sich im Laufe der Zeit Acetonitril mehr und mehr durchgesetzt hat. Im Jahre 2000 veröffentlichten *Koppel* und *Schwesinger* eine Arbeit, in der sie die Basizität von 29 Basen, u.a. **DBU**, Arylimino- und Pyrrolidinyl-Phosphoranderivate, Benzylamin, Benzimidazol-Derivate, Guanidin-Derivate sowie Pyridin und dessen Derivate in Acetonitril mit einer UV/Vis-spektroskopischen Titrationsmethode bestimmten. Die Ergebnisse dieser Messungen erstrecken sich über 12 pK_{BH^+} -Einheiten.^[19]

Im Rahmen dieser Arbeit wird der pK_{BH^+} -Wert eines neuen Protonenschwammes mittels einer Protonenaustauschreaktion in Acetonitril- d_3 1H -NMR-spektroskopisch ermittelt. Hierzu wird eine Vergleichsbasis mit einem bekannten pK_{BH^+} -Wert benötigt. Dieser sollte nicht mehr als eine pK_{BH^+} -Einheit vom Wert der zu bestimmenden Base abweichen. Die Integration der Protonensignale im 1H -NMR-Spektrum der zu bestimmenden Base und ihrer konjugierten Säure liefert dann die Informationen, die notwendig sind, um die Gleichgewichtskonstante K der Protonenaustauschreaktion zu bestimmen. Mit den aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Gleichungen (1.1) bis (1.5) kann die Gleichgewichtskonstante K berechnet werden.



Das Massenwirkungsgesetz lautet demnach:

$$K = \frac{[A][BH^+]}{[AH^+][B]} \quad (1.1)$$

Auf Grund des konstanten Volumens V können in Gleichung (1.1) die Konzentrationen c durch die Molmengen n ersetzt werden:

$$c = \frac{n}{V} \quad \text{mit } V = \text{konst.} \quad (1.2)$$

Nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts wurden x mol von B in BH^+ umgewandelt. Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich demnach:

$$K = \frac{(n_A + x)(n_{BH^+} + x)}{(n_{AH^+} - x)(n_B - x)} \quad (1.3)$$

Der x -Wert kann folgendermaßen durch Integrieren charakteristischer, grundliniengetrennter Signale der Säure und ihrer konjugierten Base im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt werden:

$$\frac{I_{AH^+}}{I_A} = \frac{[AH^+]}{[A]} = \frac{n_{AH^+} - x}{n_A + x} \Rightarrow x = \frac{I_A \cdot n_{AH^+} - I_{AH^+} \cdot n_A}{I_A + I_{AH^+}} \quad (1.4)$$

Aus Gleichung (1.4) wird der x -Wert erhalten, der in Gleichung (1.3) eingesetzt wird und zur Gleichgewichtskonstanten K führt. Aus K und dem bekannten pK_{BH^+} -Wert der Vergleichsbasis B ergibt sich der pK_{BH^+} -Wert der untersuchten Basis A :^[7]

$$pK_{BH^+}(A) = pK_{BH^+}(B) - \log K \quad (1.5)$$

1.1.3 Phosphazene-Protonenschwämme

1.1.3.1 Stickstoffverbindungen des Phosphors

Phosphor bildet mit dem Element Stickstoff eine breite Palette unterschiedlicher Verbindungsklassen, deren Vielfalt aus den verschiedenen Oxidationsstufen des Phosphors (III oder V) und den Bindungsmöglichkeiten des Stickstoffs am Phosphor (Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung) resultiert (s. Abbildung 1.11).

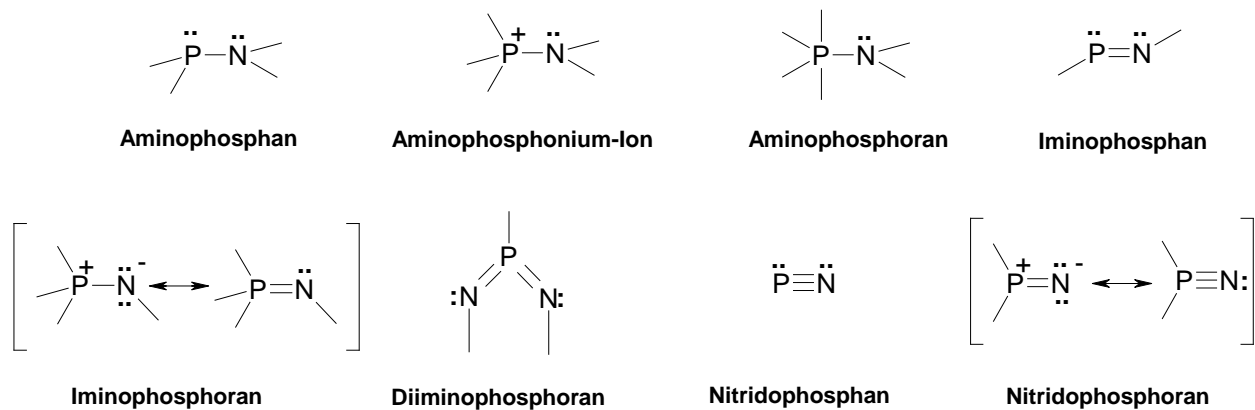


Abbildung 1.11: Nomenklatur von Stickstoff-Phosphor-Verbindungen.

Aminoverbindungen des dreiwertigen Phosphors werden auch als „*Phosphazane*“, Iminoverbindungen des fünfwertigen Phosphors als „*Phosphazene*“ und die Nitridoverbindungen als „*Phosphazine*“ bezeichnet.^[7] Technisch sind vor allem die Phosphor(V)-azene (kurz Phosphazene) mit der Struktur $R_3P=NR'$ (R, R' = anorganischer oder organischer Rest) von Interesse. Die monomeren Verbindungen lassen sich z.B. durch Umsetzung von Phosphanen (PR_3) mit Aziden ($R'N_3$) unter Abspaltung von Stickstoff gewinnen (*Staudinger-Reaktion*). Von den oligomeren Phosphazenen der Form $(-X_2P=N-)_n$ sind insbesondere die Phosphornitridchloride $((NPCl_2)_n)$ hervorzuheben. Sie werden durch Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Ammoniumchlorid bei erhöhten Temperaturen dargestellt. Es entstehen zyklische Verbindungen und kettenförmige Moleküle. Die zyklischen Verbindungen mit $n = 3 - 8$ sind destillierbare, bei Raumtemperatur feste, farblose Verbindungen. $(NPCl_2)_3$ schmilzt bei $113\text{ }^\circ\text{C}$, siedet bei $256\text{ }^\circ\text{C}$ und bildet einen planaren Sechsring mit Bindungswinkeln von 120° und identischen P-N-Abständen.

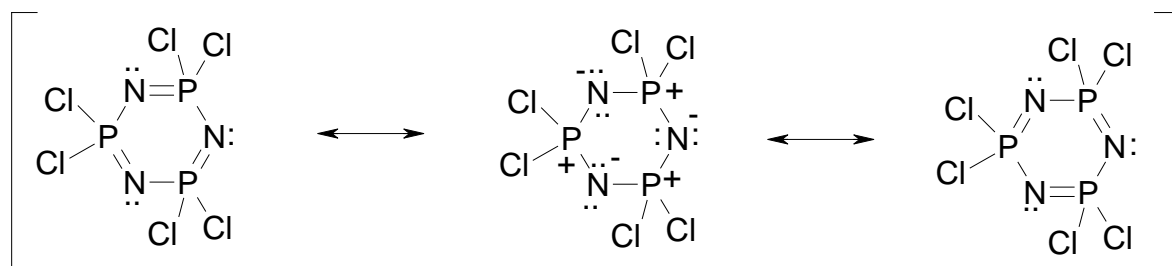


Abbildung 1.12: Mesomerie-Grenzformeln von $P_3N_3Cl_6$.

Im P_3N_3 -Ring sind die π -Elektronen nicht wie bei Benzol vollständig delokalisiert, d.h. es liegt keine Aromatizität vor. Je zwei π -Elektronen sind über drei Zentren P-N-P lokalisiert.^[7] Die beiden phosphorgebundenen Chloratome können beispielsweise gegen -OH, -OR, -NH₂, -NR₂ oder -R ausgetauscht werden. Durch Erhitzen niedermolekularer zyklischer Phosphornitridchloride bei 300 °C bilden sich kettenförmige, polymere Phosphazene $(NPCl_2)_n$ mit $n \geq 15000$. Diese hochmolekulare Form hat kautschukartige Eigenschaften (anorganischer Kautschuk). Je nach Substitution der Chloratome resultieren gummielastische bis harte, hydrolysebeständige Materialien, die zu Fasern, Gewebe, Folien, Schläuchen u.a. verarbeitet werden können und zum wasserabweisenden bzw. flammenhemmenden Imprägnieren anderer Stoffe dienen. Einige Verbindungen liefern das Grundmaterial für die Herstellung künstlicher Herzklappen und anderer Organersatzteile. Phosphazene sind isoelektronisch zu Polysilikonen.

1.1.3.2 Schwesingers Phosphazen-Basen

Neben neutralen Stickstoffbasen wie sterisch gehinderten Amininen, peralkylierten sterisch gehinderten Amidin- und Guanidinbasen, den bereits erwähnten Protonenschwämmen und den von uns dargestellten Guanidin-Protonenschwämmen sollte auch das Phosphazen-Basen-Konzept von *Schwesinger* betrachtet werden. Im Rahmen dieses Konzeptes wurde die Palette leicht zugänglicher Phosphorverbindungen, die eine intrinsisch hohe Basizität aufweisen, durch Einführung sterisch anspruchsvoller $=NR$, $-NR_2$ und $-N=P(NR_2)_3$ Substituenten am Phosphoratom erweitert und hinsichtlich ihrer Funktion als Hilfsbasen untersucht (s. Abbildung 1.13).^[20a, b, c]

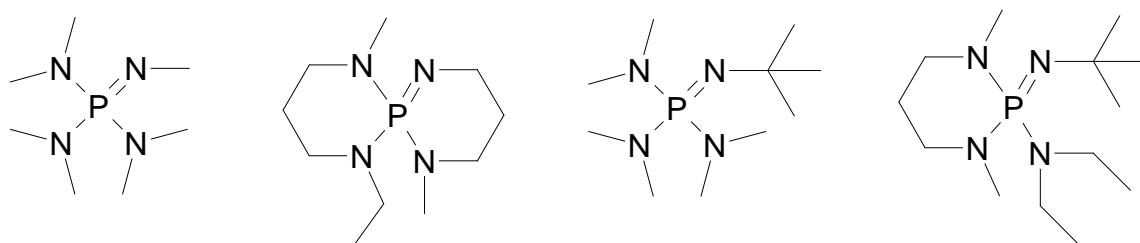


Abbildung 1.13: Ausgewählte Beispiele für Monophosphazene.

Zur Steigerung der Basizität von Phosphazenbasen erwies sich die Homologisierung der Ketten um eine PN_3 -Einheit als der beste Weg. In Bezug auf die Phosphazenenkette wurde eine vollständige Dialkylaminosubstitution mittels nicht-zyklischer *N*-Alkyloligophosphazene^[21] durchgeführt.^[22a, b, c] Außerdem können Dialkylaminogruppen durch elektronenreiche

Alkygruppen ersetzt werden.^[22c] Mit *Schwesingers* Konzept wurden auf diese Weise extrem hohe Basizitäten erreicht. Das Tris-(dimethylamino)methylphosphazen ($(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NMe}$) ist leicht zugänglich.^[20b] Der pK_{BH^+} -Wert von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NMe}$ beträgt in Acetonitril 27.55.^[22c] Eine Dimethylamino-Gruppe wird durch eine Tris-(dimethylamino)phosphazenyl-Gruppe ersetzt. Dieser Schritt wird in *Schwesingers* Konzept Homologisierung genannt (s. Abbildung 1.14).

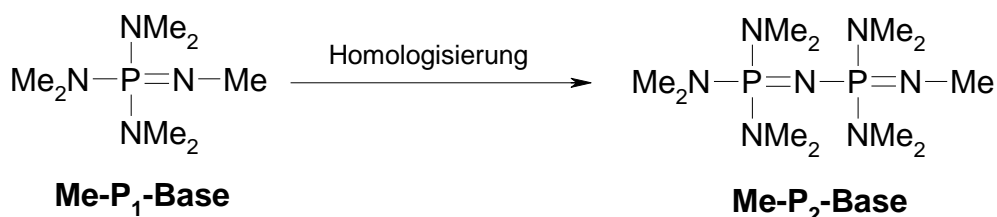


Abbildung 1.14: Homologisierung der P_1 -Base zur P_2 -Base nach *Schwesingers* Konzept.

Die in Abbildung 1.14 gezeigte P_2 -Base besitzt in Acetonitril einen pK_{BH^+} -Wert von 32.72.^[9] Diese P_2 -Base besitzt ungefähr eine fünf Mal höhere Basizität als die P_1 -Base. Um das vollständig alkylierte Pentaamidodiphosphazen ($\text{Me-P}_2\text{-Base}$) darzustellen, wird als Baustein zuerst Tris-(dimethylamino)iminophosphoran ($(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}$) synthetisiert.^[22a]

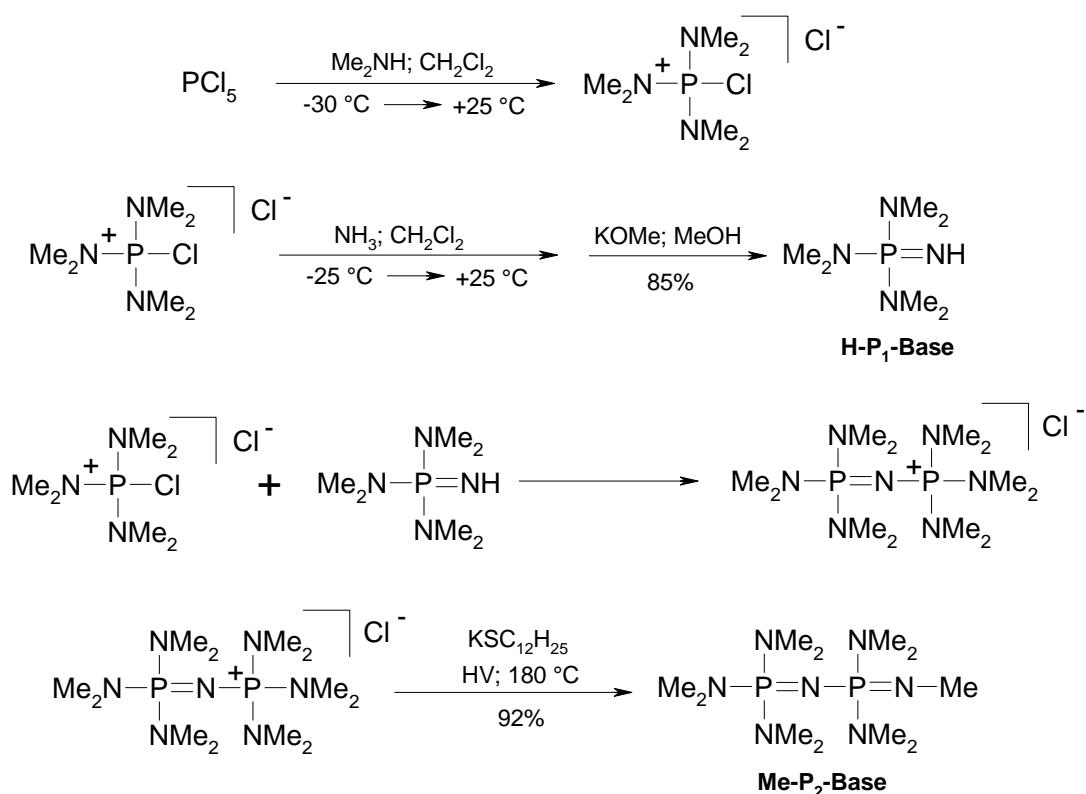


Abbildung 1.15: Darstellung der Me-P_2 -Base.

Die *Schwesinger*-Basen zeichnen sich durch die strukturelle Vielfalt und durch die einfache Variation der Substituenten an dem basischen Stickstoffatom des Phosphazens aus. Soll beispielsweise die Methyl-Gruppe am Stickstoffatom des Phosphazens durch eine Ethyl-Gruppe ersetzt werden, so muss eine andere Syntheseroute eingeschlagen werden.

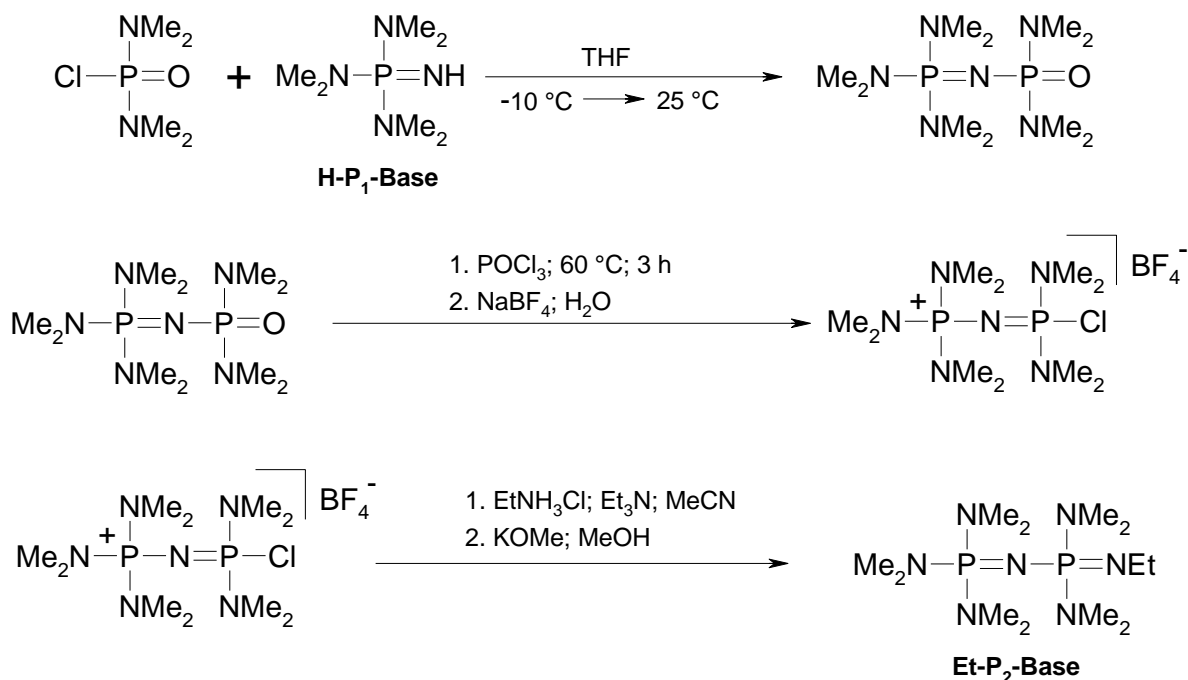


Abbildung 1.16: Darstellung der Et-P₂-Base.

Aus Abbildung 1.15 und Abbildung 1.16 geht hervor, dass die Synthesen der *Schwesinger*-Basen unterschiedlichen Synthesestrategien folgen, die in einem Übersichtsartikel von *Schwesinger et al.* zusammengestellt worden sind.^[22c] Weitere Beispiele für P₂-Basen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

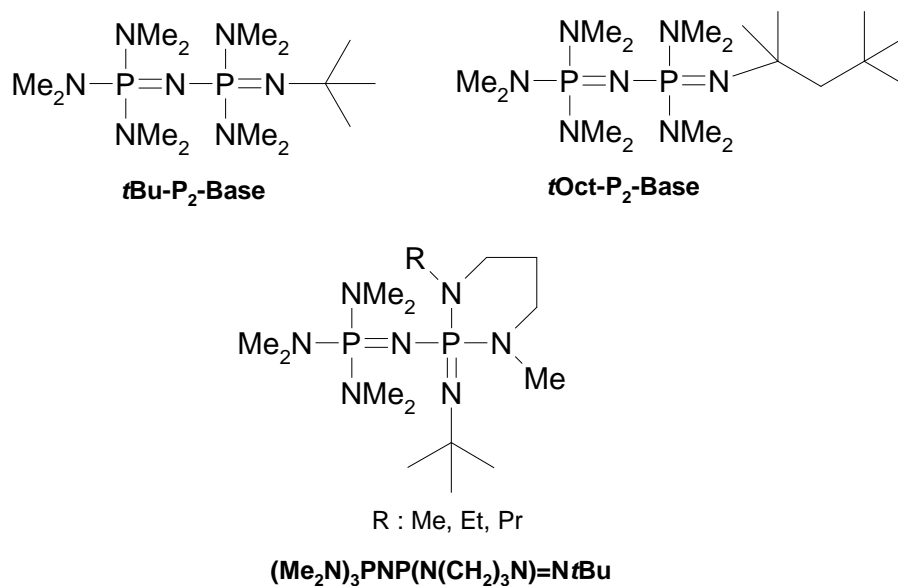
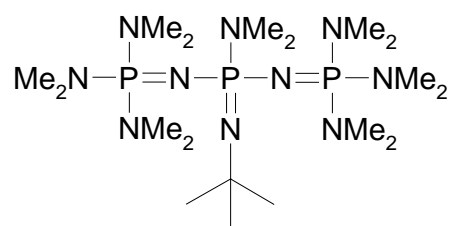
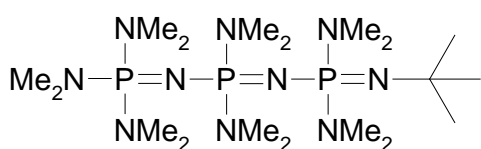


Abbildung 1.17: Weitere P₂-Basen von Schwesinger.

Die Acidität der oben gezeigten P₂-Basen liegt jeweils in der gleichen Größenordnung. Im Vergleich dazu hat die **Me-P₂-Base** einen pK_{BH⁺}-Wert von 32.72 und die **tBu-P₂-Base** einen pK_{BH⁺}-Wert von 33.49.^[22c]

Durch weitere Homologisierung der P₂-Basen gelangt man zu den P₃-, P₄- und P₅-Basen, von denen mehrere Strukturisomere denkbar sind. In der folgenden Abbildung sind die durch die Homologisierung erreichbaren Strukturisomere der jeweiligen P₃- und P₄-Basen dargestellt.

***t*Bu-P₃-Basen**



***t*Bu-P₄-Basen**

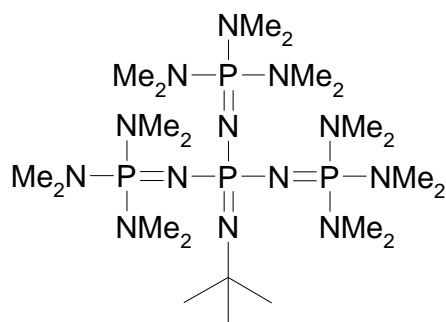
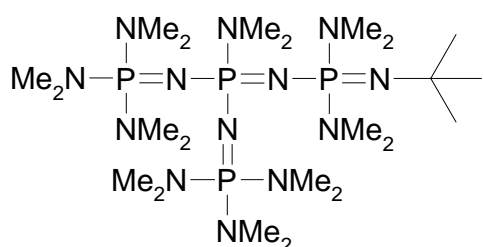
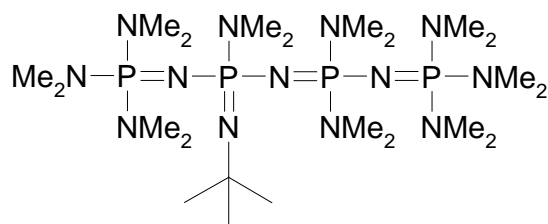
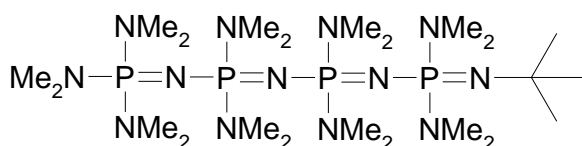
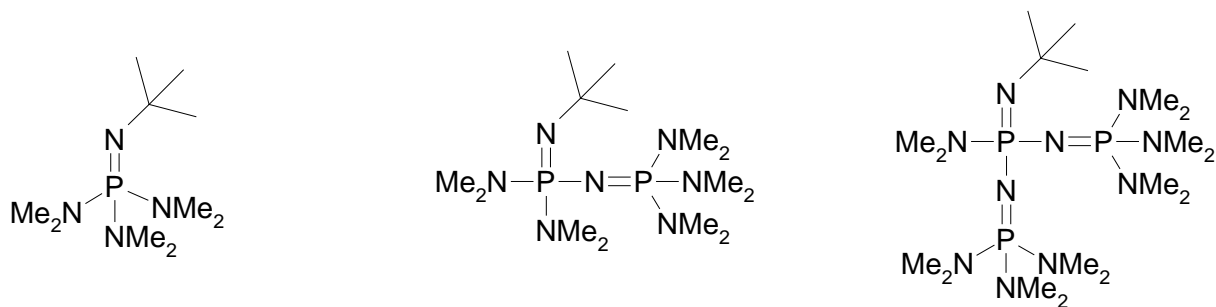


Abbildung 1.18: Denkbare Strukturisomere der P₃- und P₄-Basen.

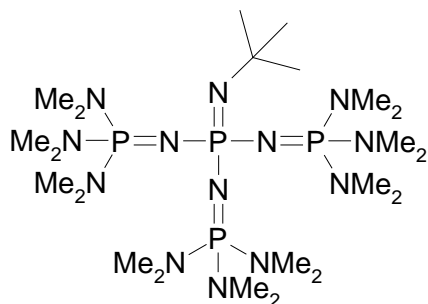
In Abbildung 1.19 sind die ***t*Bu-P₁**- bis ***t*Bu-P₅-Basen** dargestellt. Durch die Homologisierung der P₁-Base bis zur P₅-Base nimmt die Basizität um ca. 18 pK_{BH⁺}-Einheiten zu. Das Homologisierungskonzept erreicht mit der Darstellung der P₇-Base ihre Grenze. Die konjugierte Säure der P₇-Base ist extrem säurelabil und wird durch Spuren von Essigsäure in Essigsäureestern rasch zersetzt.^[22b] In der folgenden Abbildung ist die starke Basizitätszunahme der Phosphazene dargestellt.



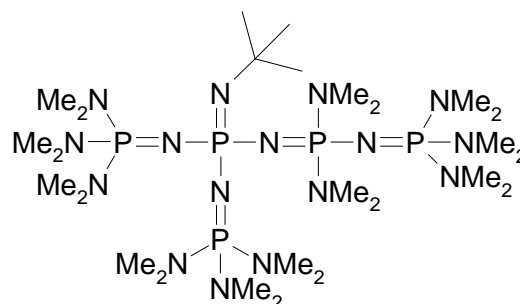
tBu-P₁-Base; $pK_{\text{BH}^+}(\text{MeCN}) = 26.89$

tBu-P₂-Base; $pK_{\text{BH}^+}(\text{MeCN}) = 33.45$

tBu-P₃-Base; $pK_{\text{BH}^+}(\text{MeCN}) = 38.60$



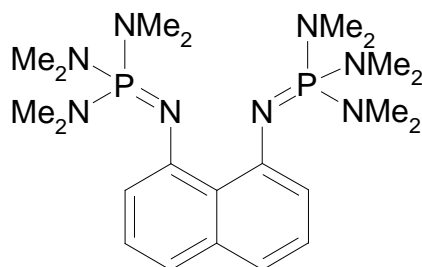
tBu-P₄-Base; $pK_{\text{BH}^+}(\text{MeCN}) = 42.6$



tBu-P₅-Base; $pK_{\text{BH}^+}(\text{MeCN}) = 45-46$

Abbildung 1.19: Schwesingers P₁- bis P₅-Basen.

Das oben erwähnte Phosphazenen-Basen-Konzept von Schwesinger und die Idee des disubstituierten 1,8-NaphthalinGrundgerüsts, erstmals von Alder *et al.* mit **DMAN** präsentiert, wurden von Sundermeyer *et al.* kombiniert und zur Entwicklung des neuen Protonenschwammes 1,8-Bis-(hexamethyltriaminophosphazenylnaphthalin (**HMPN**)^[23] genutzt. DFT-Rechnungen ergeben eine Protonenaffinität von $274 \text{ kcal/mol}^{-1}$, der experimentell bestimmte pK_{BH^+} -Wert beträgt in Acetonitril 29.90. **HMPN** zeigt somit im Vergleich zu **DMAN** eine um fast zwölf Größenordnungen höhere Basizität.



1,8-Bis-(hexamethyltriaminophosphazenylnaphthalin

HMPN (3)

$pK_{\text{BH}^+}(\text{MeCN}) = 29.90^{[23]}$

Abbildung 1.20: Der erste Diphosphazenen-Protonenschwamm.

Die konjugierte Säure von **HMPN** chelatisiert das Proton in einer unsymmetrischen IHB. Der durch die beiden Phosphazenen-Pinzettenarme erzeugte Chelateffekt bewirkt eine um drei Größenordnungen höhere Basizität als beim **tBu-P₁**-Phosphazenen von *Schwesinger*. Der Protonenschwamm **HMPN**, der auf 1,8-Diaminonaphthalin und zwei Phosphazenenfragmenten basiert, besitzt folglich die höchste thermodynamische Basizität aller bisher bekannten Protonenschwämme.

1.1.4 Bissulfoximin-Protonenschwamm

1.1.4.1 Sulfoximine

Sulfoximine sind tetravalente Schwefelverbindungen und isoelektronisch zu Sulfonen.^[24] In der organischen Synthese werden Sulfoximine wegen ihres asymmetrischen Schwefelatoms zur Generierung und Induzierung chiraler Information eingesetzt.^[25a-c] Außerdem dienen sie als Liganden in der asymmetrischen Katalyse^[26a-h] und spielen in der Pseudopeptidsynthese als Bausteine eine wichtige Rolle.^[27a-f] Sulfoximine sind weniger *N*-basisch als Phosphazene und Guanidine.^[22c, 28] Im Rahmen dieser Arbeit kam das *rac*-*S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximin zum Einsatz, dessen pK_{BH^+} -Wert in Wasser 2.73 beträgt.^[29]

1.1.4.2 Stereoisomerie und Protonenschwämme

Das Thema Stereoisomere und Protonenschwämme wurde in der Literatur vorwiegend Ende der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts behandelt. *Woodward et al.* veröffentlichten ein Derivat von **DMAN**, 1,8-Bis-(*N*-benzyl-*N*-methylamino)naphthalin, dessen Hydroiodid-Salz im Diastereomerenverhältnis von 89:11 in guten Ausbeuten isoliert wurde. Diese protonierte Spezies besitzt C_2 -Symmetrie mit zwei *N*-Stereozentren. Dieses Salz wurde auf stereoisomere Eigenschaften mittels DFT-Rechnungen, NMR-spektroskopischen Methoden und Kristallstrukturanalyse untersucht.^[30a-c] Ebenfalls organische Superbasen sind modifizierte Guanidine, die in der Peripherie chirale Zentren aufweisen. Solche Basen wurden von *Ishikawa et al.* synthetisiert.^[31] *Elliott et al.* berichteten über einen Protonenschwamm auf der Basis eines Quinolin-Systems mit C_2 -Symmetrie und zwei *N*-Chiralitätszentren.^[32] Die Basizität des Quinolin-Protonenschwamms liegt in derselben Größenordnung wie die von **DMAN** und **TMEDA**.

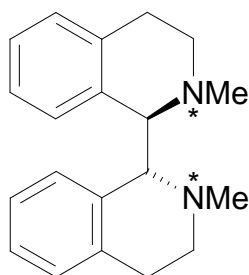


Abbildung 1.21: Ein chiraler Chinolin-Protonenschwamm.^[32]

Die Untersuchung von Protonenschwämmen mit Chiralitätszentren ist wieder Gegenstand der aktuellen Forschung. Hierzu können auch theoretische Rechnungen in der aktuellen Literatur gefunden werden.^[33]

Im Rahmen der Untersuchungen kupfervermittelter Kreuzkupplungsreaktionen von Aryliodiden bzw. Arylbromiden mit *N*-Arylsulfoximinen führten *Bolm et al.*^[34] eine zweifache *C-N*-Kreuzkupplungsreaktionen mit 1,8-Dibromonaphthalin und (*S*)-*S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximin durch. Später wurde diese Synthese von *Marianne Steurer* optimiert, wobei 1,8-Bis-((*S*)-*S*-methyl-*S*-phenylsulfoximino)naphthalin ((*S,S*)-MPSIN) mittels einer Eintopfreaktion in sehr guten Ausbeuten isoliert wurde (s. Kapitel 2.2.1). Das wie alle Protonenschwämme auf **DMAN** aufbauende (*S,S*)-MPSIN bereichert das Gebiet der Protonenschwämme durch das Vorhandensein zweier Stereozentren in der Peripherie des Basizitätszentrums. (*S,S*)-MPSIN ist ein Protonenschwamm auf der Basis des 1,8-bissubstituierten NaphthalinGrundgerüsts mit fixiertem N...N-Basizitätszentrum, das mit chiralen Sulfoximinresten verknüpft ist.

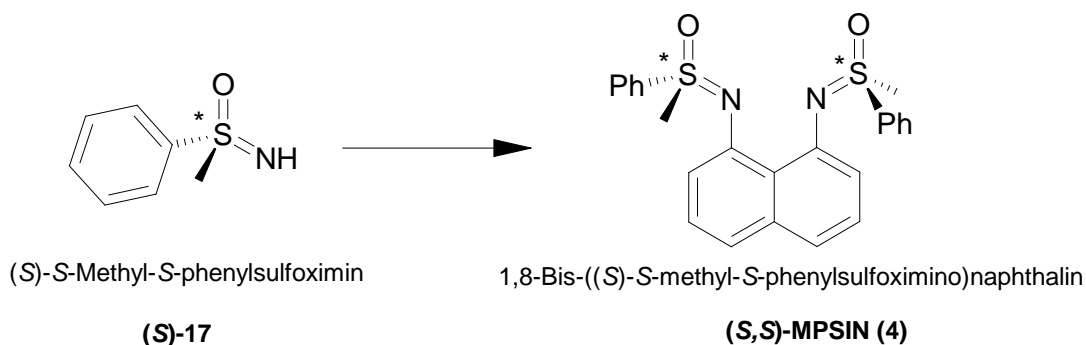


Abbildung 1.22: (*S,S*)-MPSIN - von der Säure zur Superbase?

Sulfoximin besitzt in Wasser einen niedrigeren pK_{BH^+} -Wert als Essigsäure. Wird das Sulfoximin über die beiden Stickstoffatome am Naphthalingerüst fixiert, so resultiert eine Base, die durch Säuren wie HBF_4 , HPF_6 und CF_3CO_2H protoniert werden kann, wobei das Proton mittels einer unsymmetrischen IHB stabilisiert wird. Theoretische Rechnungen

ergeben, dass (*S,S*)-**MPSIN** in Acetonitril eine Protonenaffinität von 271.7 kcal·mol⁻¹ besitzt.^[35]

1.2 Chemische Reaktionen mit Protonenschwämmen

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Protonenschwämme wie **TMGN** werden nicht nur hinsichtlich ihrer Synthesewege untersucht und diskutiert, sondern auch in Hinblick auf ihre Anwendung als Basen und Liganden in verschiedenen organischen und metallorganischen Reaktionen untersucht. Es ist bekannt, dass Protonenschwämme eine hohe thermodynamische Basizität bei gleichzeitiger kinetischer Trägheit aufweisen, wodurch ihre Anwendung in der Katalyse bislang eingeschränkt war. Darüber hinaus können Protonenschwämme wie **TMGN** in der Koordinationschemie als zweizählige, peralkylierte Bisguanidin-*N*-Donorliganden fungieren (s. Abbildung 1.7).

Bevor die Rolle der Guanidine bzw. deren Protonenschwammderivate in der Koordinationschemie betrachtet werden, wird ein Blick auf nicht Guanidin basierende Protonenschwämme wie **DMAN** oder 4,9-Dichlorchinol-[7,8,-*h*]chinolin **QQ-Cl₂** geworfen. Der erste Protonenschwamm **DMAN** verfügt über zwei Dimethylamino-Gruppen. **DMAN** hat zwar eine hohe Affinität zu Protonen, aber gegenüber anderen Elektrophilen zeigt **DMAN** eine umso niedrigere Affinität.^[36] Diese Tatsache offenbart sich darin, dass in der letzten fünf Jahrzehnten bis heute nur ein Komplex, in dem **DMAN** als Ligand fungiert, synthetisiert wurde.^[37] Ein weiteres Beispiel ist der Protonenschwamm **QQ-Cl₂**. Dieser Protonenschwamm und dessen Derivate wurden von *Zirnstern* und *Staab* synthetisiert.^[38, 39] *Kerbs et al.* zeigten, dass **QQ-Cl₂** in der Lage ist, verschiedene Übergangsmetalle zu koordinieren.^[40]

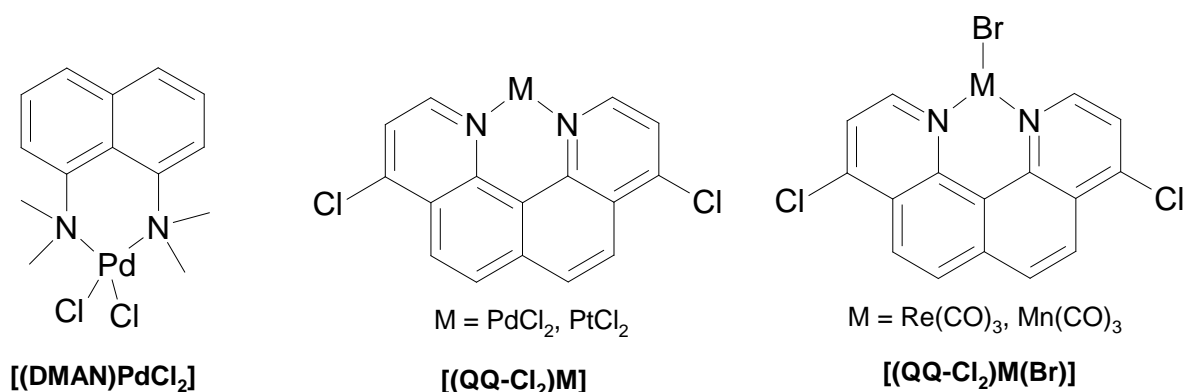


Abbildung 1.23: Übergangsmetallkomplexe der Protonenschwämme.

Im Laufe der Zeit hat sich herausgestellt, dass **DMAN** als Ligand für Metallkomplexe nicht geeignet ist. Die Methylgruppen der Stickstoffatome sind sterisch so abgeschirmt, dass die zur

Komplexbildung erforderliche thermodynamische Stabilität nicht gegeben ist.^[40, 41] Im Vergleich zu **DMAN** zeigt **QQ-Cl₂** zwar eine höhere thermodynamische Stabilität in Hinblick auf die Komplexbildung, jedoch besitzt **TMGN** eine höhere Affinität zur Komplexbildung als **QQ-Cl₂**, da die freien Elektronenpaaren am Basizitätszentrum von **TMGN** sterisch weniger abgeschirmt sind bei **QQ-Cl₂** ist.^[36]

In den letzten Jahren wurden viele Übergangsmetall-Komplexe mit Guanidino-Liganden synthetisiert. Auf Grund der starken Basizität der Guanidine zeigen Guanidino-Übergangsmetallkomplexe interessante Eigenschaften. Mit Monoguanidinen des Typs $\text{HN}=\text{C}(\text{NRR}')_2$ sind bislang nur wenige strukturell vollständig charakterisierte Übergangsmetallkomplexe beschrieben worden.^[42a-b] Ein Beispiel hierfür ist der Komplex $[\text{Pd}(\text{TMG})_4\text{Cl}_2]$ der Verwendung als Katalysator in der *Heck*-Reaktion fand.^[43] *Kuhn et al.* haben Ende der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts den zweizähligen peralkylierten ethylenverbrückten Guanidinliganden 1,2-Bis-(1',3'-dimethylimidazolin-2'-iminato)ethan (**ImN-CH₂-CH₂-ImN**) und dessen Hydrotosylat-Derivat als Ligand in der Koordinationschemie von Palladium untersucht.^[44]

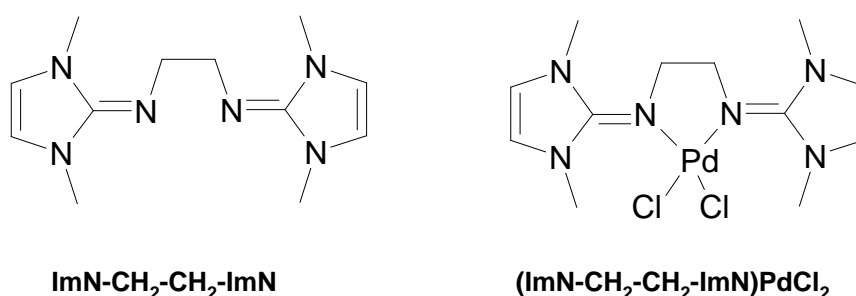


Abbildung 1.24: Bisguanidinligand von *Kuhn et al.* und dessen Palladium-Komplex.

Am Anfang dieses Jahrhunderts wurde die Familie der zweizähligen Guanidinliganden von *Henkel et al.* und in der eigenen Arbeitsgruppe erweitert. *Henkel et al.* präsentierten die Darstellung von 1,3-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)propan (**BTMGP**) und dessen Koordinationschemie mit Cu(I)-, Cu(II)- und Fe(II)-Halogeniden.^[45]

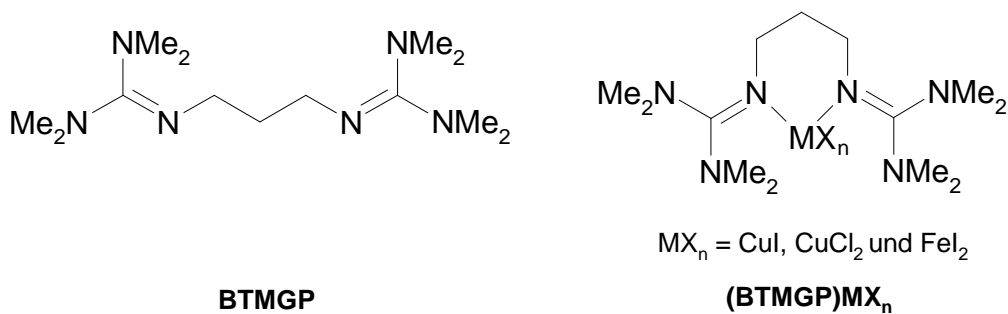


Abbildung 1.25: Henkels Bisguanidin-Ligand.

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden 1,2-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethan (**TMGE**), 1,3-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-2,2-dimethylpropan (**BTMGDMP**) und 1,1,1-Tris-[(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)methyl]ethan (**TTMGME**) und 1,1,1-Tris-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethylamin (**TMG₃tren**) entwickelt, wobei das Augenmerk später auf dem tripodalen Liganden **TMG₃tren** und dessen Derivaten lag.^[63a, c]

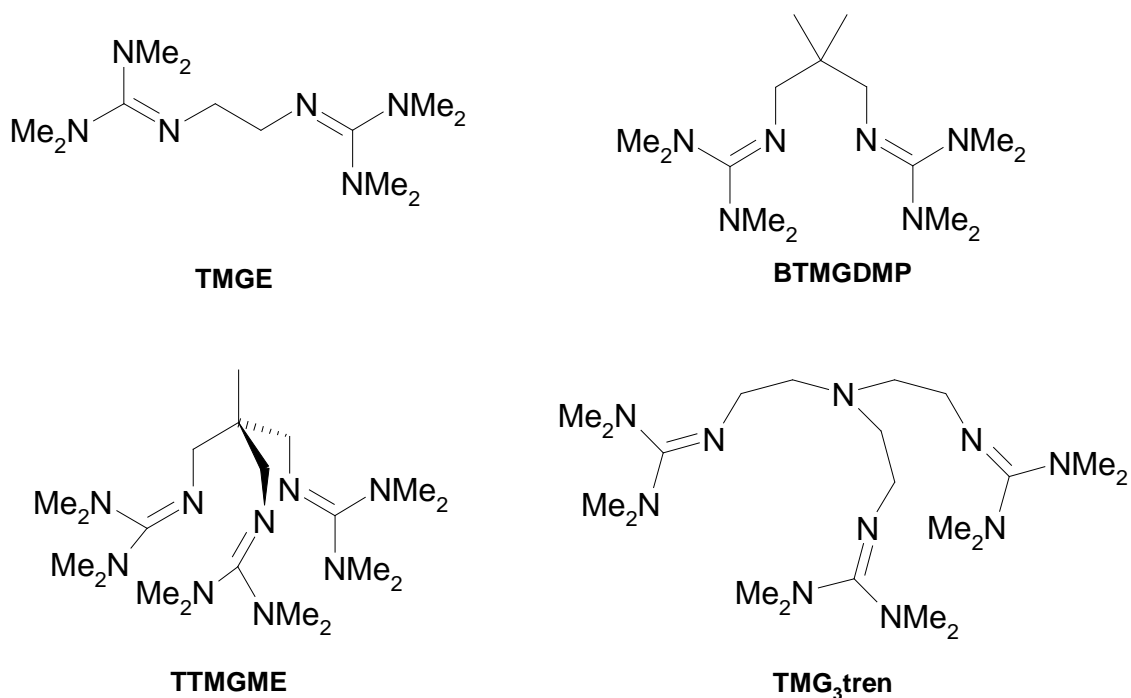


Abbildung 1.26: Di- und tripodale Guanidinliganden von Sundermeyer et al.

Im Laufe der Zeit wurden von *Henkel et al.* weitere Derivate der propanverbrückten Bisguanidinliganden synthetisiert.^[46, 47] Durch die Koordination verschiedener Kupfer(I)-Salze mit nicht koordinierenden Anionen an die propanverbrückten Bisguanidinliganden entstehen dikationische Cu(I)-Komplexe wie $[Cu_2(BTMGP)_2][PF_6]_2$. Diese sind in der Lage, O_2 zu aktivieren.^[46] Das Reaktionsprodukt besitzt zwei verschiedene Isomere des

$[L_nCuO_2CuL_n]^{2+}$ -Kations. Entweder hat das $[L_nCuO_2CuL_n]^{2+}$ -Kation die $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-dikupfer-(II)- oder die Bis($\mu\text{-oxo}$)-dikupfer(III)-konfiguration (s. Abbildung 1.27).

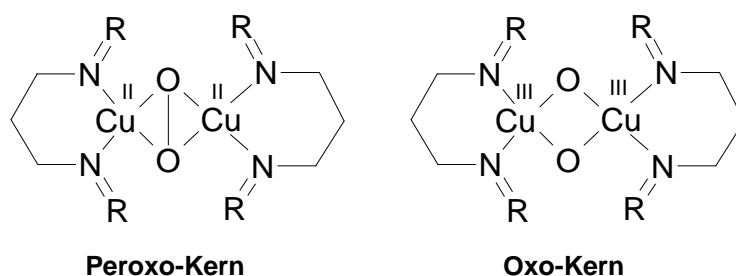


Abbildung 1.27: Aktivierung von Sauerstoff durch $[Cu_2(BTMGP)_2][PF_6]_2$.

Auf diesem Gebiet haben außerdem *Tamm et al.* Sauerstoff mit ethylenverbrückten Bis(imidazolin-2-imino)-Cu(I)-Halogeniden aktiviert. Sie fanden, dass durch die Sauerstoffaktivierung bei niedrigen Temperaturen ein thermisch empfindliches Zwischenprodukt entsteht.^[48]

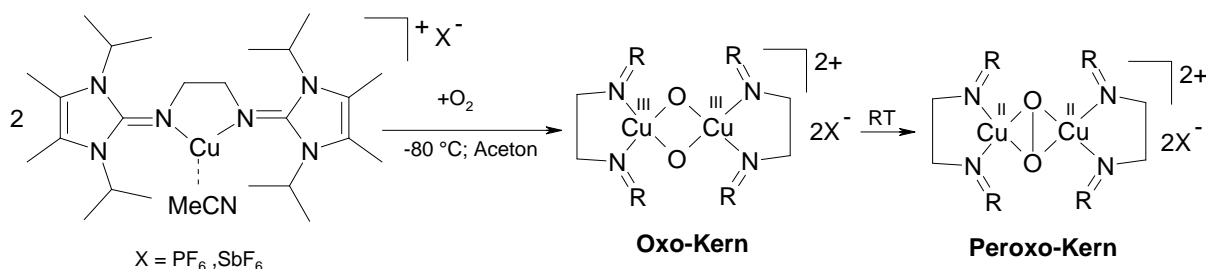


Abbildung 1.28: Aktivierung von Sauerstoff mit einem Bisguanidin-Cu(I)-Komplex.

In jüngster Zeit fanden Bisguanidin-Zink-Komplexe in der Ringöffnungspolymerisation Verwendung.^[49] Hinzu kommt, dass *Tamm et al.* Derivate von **ImN-CH₂-CH₂-ImN** (L-L) als Liganden für die 16-Elektronen-Komplexe $[Cp^*Ru(L-L)]^+$ und $[(C_7H_8)Mo(L-L)]$ einsetzen.^[50] Die Vorteile dieser Liganden liegen beispielsweise für den Ru(II)-Komplex darin, dass sie eine hohe Basizität mit starker Elektronendonator-Eigenschaft besitzen. Außerdem können sie effektiv die positive Ladung des Komplexes über ihre Imidazolsubstituenten stabilisieren.^[51] Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass Tris-(tetramethylguanidino)tren (**TMG₃tren**) als Ligand mit Kupfer(I)-Salzen den kationischen Komplex $[TMG_3trenCu]^+$ bildet.^[63c] *Sundermeyer et al.* zeigten, dass dieser $[TMG_3trenCu]^+$ -Komplex in der Lage ist, O₂ am Kupfer in einer *end-on*-Bindungssituation zu aktivieren,^[52] und dass dieser *end-on*-Superoxo-Komplex in Oxygenase-Reaktionen verwendet werden kann.^[53]

Bei den bisher betrachteten Bisguanidinliganden sind die Guanidineinheiten über aliphatische Alkylreste miteinander verknüpft. In guanidinbasierten Protonenschwämmen sind jedoch die beiden an der Peripherie befindlichen Guanidinreste über einen Naphthalinring miteinander verknüpft, wobei die beiden Stickstoffatome am Basizitätszentrum als Koordinationsstellen fungieren. Vor Kurzem berichteten *Himmel et al.*^[54] über einen Pt(II)-Komplex mit chelatisierendem Bisguanidinliganden, wobei die beiden Guanidinreste *ortho*-ständig an einem unsubstituierten aromatischen Ring angebunden sind. Es handelt sich daher um 1,2-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (**BTMGB**).^[55]

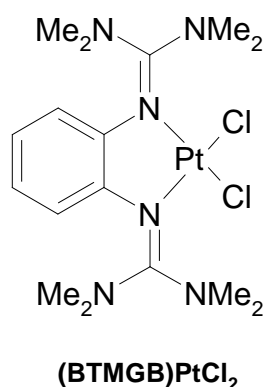


Abbildung 1.29: Ein Bisguanidinligand in der Koordinationssphäre von Platin(II).

Die Synthese der ersten Übergangsmetallkomplexe des Protonenschwamms **TMGN** wurde kürzlich von *Himmel et al.* publiziert.^[36] Die Komplexe [(TMGN)PdCl₂], [(TMGN)PtCl₂] und [(η¹-TMGN)PtCl₂(C₂H₄)] sind in Abbildung 1.30 dargestellt.

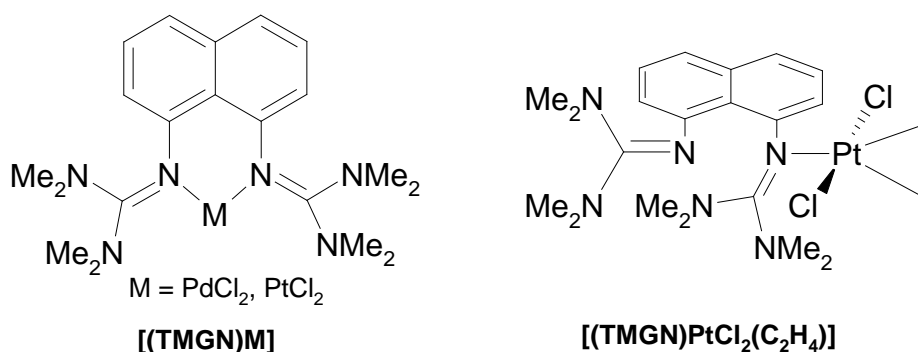


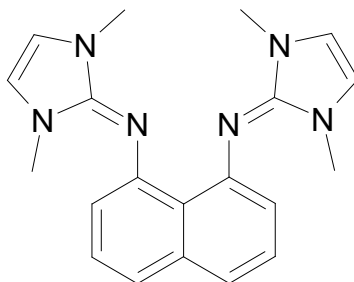
Abbildung 1.30: Die ersten Übergangsmetallkomplexe von TMGN.

Die in Abbildung 1.30 dargestellten Komplexe wurden in verschiedenen Reaktionen getestet. Die *Heck*-Reaktion zwischen Styrol und Iodbenzol erfolgt mit katalytischen Mengen des Komplexes [(TMGN)PdCl₂] quantitativ zum *trans*-Stilben (*trans*-1,2-Diphenylethen).^[36]

In den letzten zehn Jahren wurde die Koordinationsfähigkeit der Bisguanidinliganden, die über aliphatische Alkylreste miteinander verknüpft sind, Gegenstand der Forschung. Die Untersuchungen der Koordinationschemie der Bisguanidinliganden mit aromatischem Rückgrat „stecken noch in den Kinderschuhen“. In diesem Zusammenhang könnten die von uns dargestellten Protonenschwämme eine wichtige Rolle, vor allem in katalytischen Anwendungen, übernehmen. Darüber hinaus können die Protonenschwämme in der Lage sein, ohne Hilfe von Übergangsmetallen als Aktivierungsreagenzien in Kombination mit anderen Reagenzien für die Industrie wichtige Gase wie Wasserstoff oder Ethen zu aktivieren.

1.3 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wird als eine dritte Variante der auf peralkylierten Guanidinen basierenden Protonenschwämme 1,8-Bis-(1,3-dimethyl-1,3-imidazol-2-ylidenamino)naphthalin (**DIAN**) dargestellt.



1,8-Bis-(1,3-dimethyl-1,3-imidazol-2-ylidenamino)naphthalin

DIAN (5)

$$pK_{\text{BH}^+}(\text{MeCN}) = 25.8 \text{ (berechnet)}^{[16]}$$

Abbildung 1.31: Ein neuer stark basischer Guanidin-Protonenschwamm.

Auf Grund der von *Maksić et al.*^[17] für die Basizität von **DIAN** berechneten Werte wird für **DIAN** eine stärkere Basizität als für **TMGN** bzw. **DMEGN** erwartet. Die berechnete Protonenaffinität ($PA(\text{MP2})_{\text{gas}}$) von **DIAN** beträgt $256.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und der berechnete pK_{BH^+} -Wert beträgt 25.80 (MeCN). Eines der Ziele dieser Arbeit bestand in der erstmaligen Synthese von **DIAN** und der Bestimmung des pK_{BH^+} -Wertes mittels der NMR-Titrationsmethode.

Eine Möglichkeit, um bei **HMPN** eine höhere Basizität zu erreichen, besteht darin, die Dimethylaminoreste an der Peripherie der Phosphazene durch sterisch anspruchsvollere +I-, +M- Substituenten zu ersetzen. Mittels DFT-Rechnungen von *Maksić et al.*^[56] wurde für 1,8-Bis-[(tris-(tetramethylguanidino)phosphazanyl)naphthalin (**TMGPN**) eine solche Erhöhung der Basizität belegt. Die berechnete Protonenaffinität von **TMGPN** in der Gasphase beträgt $305.40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, der pK_{BH^+} -Wert in Acetonitril beträgt 44.80.

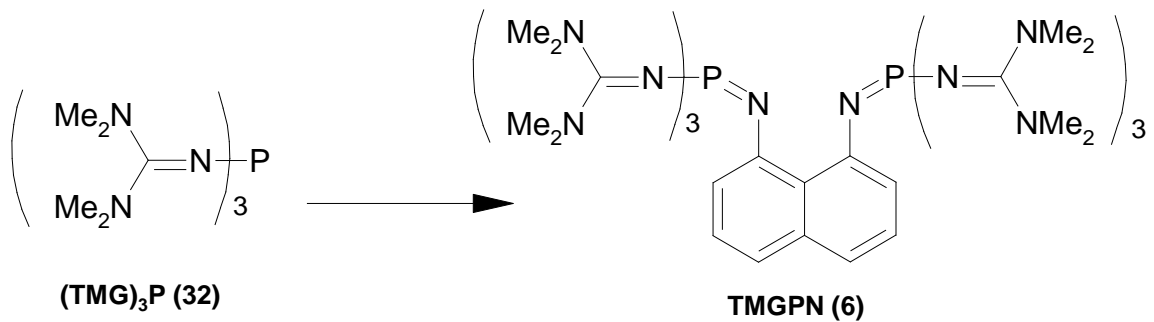


Abbildung 1.32: Ergebnis der DFT-Rechnungen von *Maksić et al.* bzgl. eines Bisphosphazen-protonenschwammes.^[56]

Wie DFT-Rechnungen zeigen, wird durch die im Vergleich zu den Dimethylaminogruppen sterisch anspruchsvolleren Tetramethylguanidinogruppen (TMG) eine bedeutend höhere Basizität dieser Protonenschwämme erreicht. Die Dimethylaminogruppen könnten aber auch durch Azaphosphatrane ersetzt werden, die Ende der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts von *Verkade et al.* beschrieben wurden.^[57a - f]

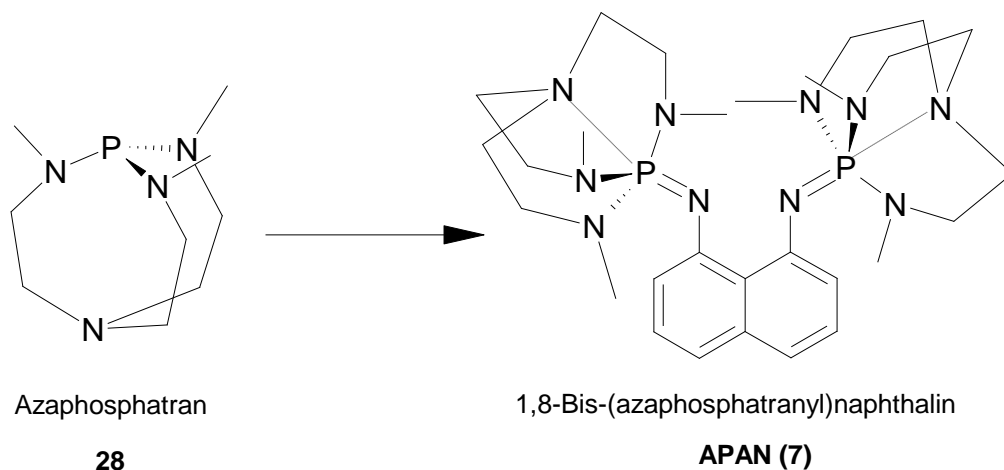


Abbildung 1.33: Theoretisch berechneter Diazaphosphatranazylprotonenschwamm.^[58]

Ein weiteres Konzept zur Steigerung der Basizität von Diphosphazen-Protonenschwämmen wäre eine Homologisierung der peripheren Phosphazen-Gruppen von **HMPN**, d.h. die Einführung einer weiteren **PN₃**-Einheit.

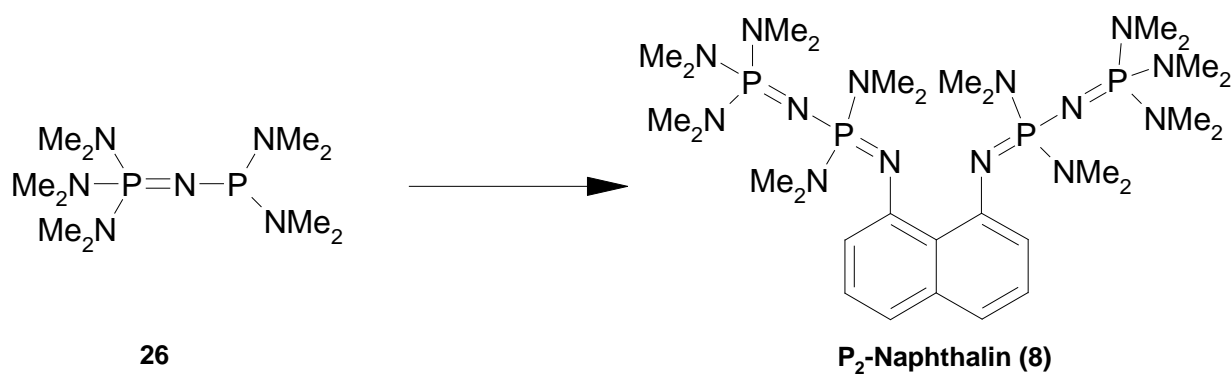


Abbildung 1.34: Theoretisch berechneter Bisdiphosphazen-Protonenschwamm.^[58]

Im Laufe dieser Arbeit werden Synthesestrategien für die Einführung sterisch anspruchsvoller Funktionalitäten in die 1- und 8-Position des NaphthalinGrundgerüsts sowie die damit verbundenen Probleme der Synthese der Zielverbindungen **TMGPN**, **APAN** und **P₂-Naphthalin** diskutiert.

In den folgenden Kapiteln werden die basischen Eigenschaften von (*S,S*)-**MPSIN** im Rahmen von Protonenaustauschreaktionen (kinetische Aspekte) sowie die thermodynamische Basizität diskutiert. Darüber hinaus wird über die chemischen Eigenschaften von (*S,S*)-**MPSIN** wie z. B. Hydrolyseverhalten und Nukleophilie berichtet.

In der organischen Chemie können Protonenschwämme die Rolle von Basen bzw. Hilfsbasen einnehmen. Da in der Literatur jedoch wenige Beispiele für ihre Anwendung als Hilfsbasen existieren, bestand ein Ziel dieser Arbeit darin, die hier beschriebenen Protonenschwämme hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Hilfsbasen zu testen. Weiterhin werden Untersuchungen zur Rolle der hier beschriebenen Protonenschwämme als Liganden in der kupferkatalysierten Amidierung von Arylhalogeniden nach *Ullmann* bzw. *Buchwald* durchgeführt. Die Koordinationsfähigkeit von Protonenschwämmen an kleine Hauptgruppenmetalle wie Beryllium und im Vergleich dazu größere Übergangsmetalle wie Kupfer wird ebenfalls untersucht und im Folgenden diskutiert. Außerdem wird exemplarisch gezeigt, welche Reaktionen mit einem frustrierten Säure-Basepaar durchgeführt werden können.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Darstellung von 1,8-Bis(1,3-dimethyl-1,3-imidazol-2-ylidenamino) naphthalin, DIAN

Zur Darstellung von **DIAN** wurde zunächst ein Syntheseweg gewählt, der sich bereits bei der Darstellung von **TMGN** und **DMEGN** bewährt hatte.^[15, 17]

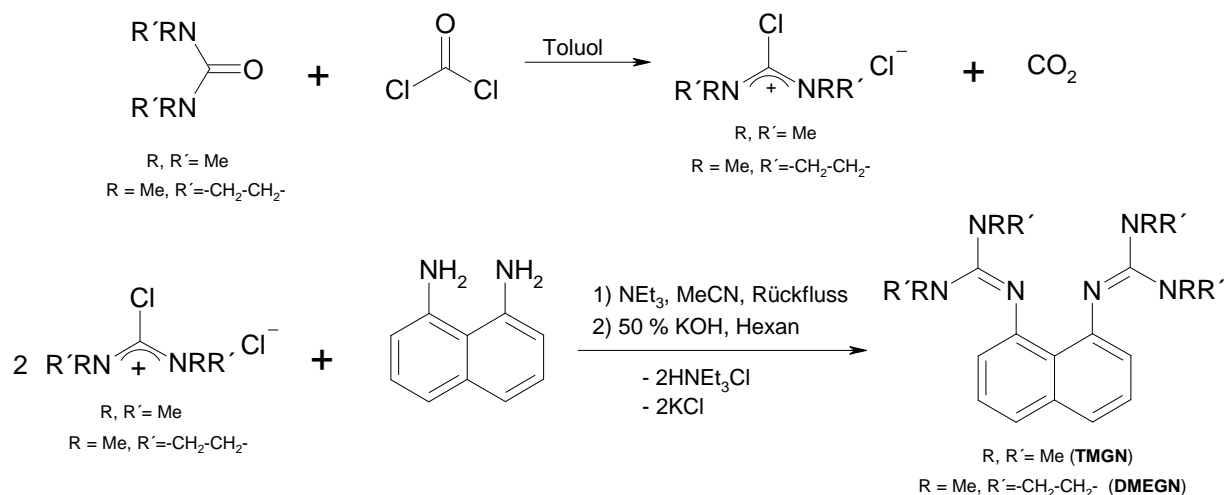


Abbildung 2.1: Synthesewege von **TMGN** und **DMEGN**.

Bei der **TMGN**-Synthese wurde Tetramethylchloroformamidiniumchlorid (Vilsmeier-Salz)^[59] mit 1,8-Diaminonaphthalin in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase in Acetonitril umgesetzt. Das erhaltene Guanidinium-Kation wurde anschließend mit wässriger 50%iger KOH-Lösung zur freien Base deprotoniert. Das Zielmolekül **TMGN** wurde mit heißem Hexan extrahiert und analytisch rein kristallisiert. In dieser Klasse von Protonenschwämmen wurde schließlich auch das zyklische 1,8-Bis-(dimethylethylenguanidino)naphthalin **DMEGN**^[17] gewonnen. Ziel der Synthese von **DMEGN** war es, durch die Zyklisierung die p- π -Orbitale innerhalb der CN₃-Baugruppe des Guanidinrests in Konjugation zu zwingen, um so eine höhere Basizität als bei **TMGN** zu erreichen. In einem solchen System sollte die Rotation der N-Methyl-Fragmente um die N-C-Bindungen verhindert und die Coplanarität zwischen den π -Orbitalen und den einsamen Elektronpaaren der Stickstoffatome im Fünfring gewährleistet sein (s. Kapitel 1.1.1). Überraschender Weise hat **DMEGN** jedoch eine ähnliche Basenstärke wie **TMGN**.^[17] Theoretische Rechnungen und Kristallstrukturanalysen belegen, dass die Planarisierung durch den gesättigte Fünfring nicht aus sterischen unvollständige Konjugation zu gewährleisten.^[17]

Um den oben ausgeführten Gedanken zu erweitern, wurde statt eines gesättigten, zyklischen Fünfringsystems ein aromatisches Fünfringsystem (Imidazolderivat) gewählt. Derartige Imidazol-Systeme wurden von *Kuhn et al.* dargestellt.^[60a] Derivate des Imidazols, die einen ungesättigten Substituenten an der C2-Position tragen, weisen durch die Möglichkeit der Ladungsdelokalisierung im aromatischen Ring eine besondere Stabilisierung der CN₃-Einheit des Carbeniumions und somit quasi-ylidartige Eigenschaften in der exozyklischen C-N-Bindung auf.

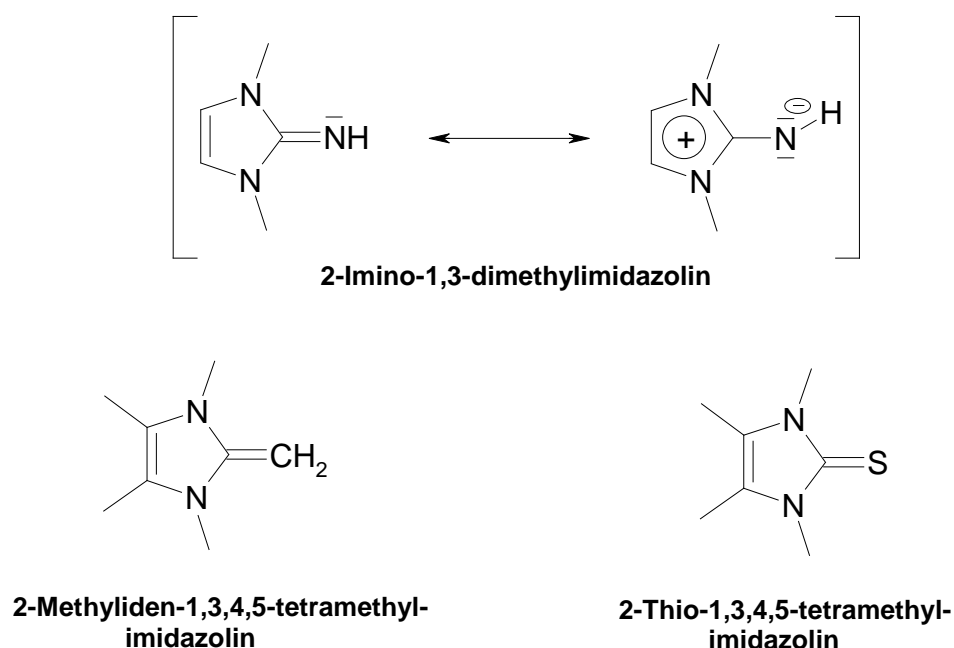


Abbildung 2.2: Imidazol-Derivate von *Kuhn et al.*

Sie vermögen daher, stabile Metallkomplexe auszubilden, in denen diesen heterozyklischen Liganden starke Donoreigenschaften zugeschrieben werden.^[60a] In Kapitel 1.2 wurde gezeigt, dass das 1,3-Dimethylimidazolium-Derivat des Bisguanidin-Liganden (**ImN-CH₂-CH₂-ImN**) von *Kuhn et al.* als Ligand in der Koordinationschemie von Palladium eingesetzt wurde.^[44] Als weiteres Beispiel zeigten *Tamm et al.* die Sauerstoffaktivierung mit einem Kupfer(I)-Komplex des **ImN-CH₂-CH₂-ImN**-Liganden.^[48] Konkret setzten *Tamm et al.* ein Imidazolin-2-iminofragment mit Me₂Si-funktionalisierten Tetramethylcyclopentadienresten als *Constrained-Geometry*-Liganden für Chrom(III) ein und konnten diese Chrom-(III)-Komplexe erfolgreich als Katalysatoren in der Ethylen-Polymerisation einsetzen.^[61] Mit Hilfe des chemisch vielseitig einsetzbaren Imidazol-Derivates 1,3-Dimethylimidazolium soll der Protonenschwamm **DIAN** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Über **DIAN** wurde eine theoretische Arbeit von *Maksić et al.* veröffentlicht.^[17] Nach dieser

Berechnung weist **DIAN** eine höhere Basizität als **TMGN** und **DMEGN** auf, was im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersucht werden sollte. Um **DIAN** über eine ähnliche Syntheseroute wie **TMGN** bzw. **DMEGN** darstellen zu können, muss zuerst das Vilsmeier-Salz synthetisiert werden.

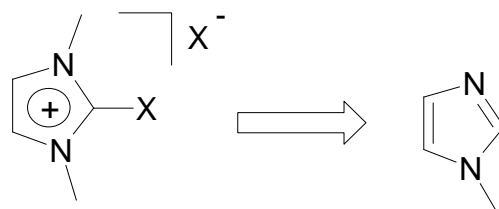


Abbildung 2.3: Vom 1-Methylimidazol zum Vilsmeier-Derivat eines Imidazolrings.

2.1.1 Synthese von 2-Chlor-1-methylimidazol **10**

Im ersten Schritt wird das kommerziell erhältliche 1-Methylimidazol **9** (FLUKA) an der C2-Position deprotoniert und mit einem geeigneten Halogenierungsreagenz an dieser Position halogeniert. Es hat sich im Laufe der bisherigen Untersuchungen herausgestellt, dass Chlor als Abgangsgruppe für die weitere Umsetzung am besten geeignet ist. Bei der Synthese von 2-Chlor-1-methylimidazol wurde das 1-Methylimidazol in einer „Eintopfreaktion“ mit Hilfe von *n*-BuLi an Position 2 deprotoniert und mit einem milden Chlorierungsmittel wie z.B. Tetrachlormethan an selben Position chloriert.^[62a,b] Nach der Aufarbeitung mit gesättigter NH₄Cl-Lösung wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Das Zielmolekül konnte mit 28%iger Ausbeute rein isoliert werden.

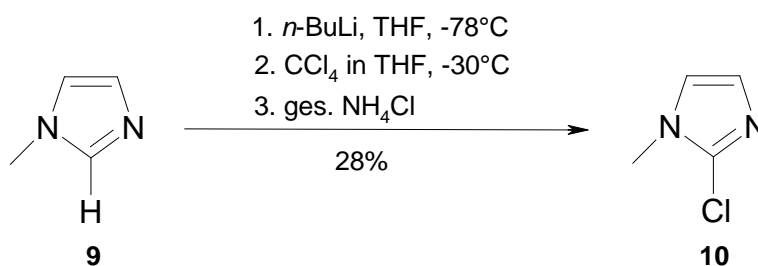


Abbildung 2.4: Darstellung von 2-Chlor-1-methylimidazol **10**.

2.1.2 Synthese von 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumtriflat **11**

Im zweiten Schritt muss das 2-Chlor-1-methylimidazol **10** an Position 3 mit einem Nukleophil methyliert werden. Auf der Suche nach einem geeigneten Methylierungsmittel wurden verschiedene Reagenzien wie z.B. Iodmethan und Methyltrifluormethansulfonat

eingesetzt. Ersteres erwies sich als ungeeignet, weil es zu einer Umhalogenierung und somit zu einer Substitution des Chloratoms durch ein Iodat kam. Dieses 2-Iodimidazoliumsalz ist deutlich weniger reaktiv in der nukleophilen aromatischen Substitution als das 2-Chlorderivat. Um ein reines reaktives Elektrophil zu erhalten, wurde 2-Chlor-1-methylimidazol **10** mit Methyltrifluormethansulfonat (ALDRICH) an der Position 3 des Imidazolrings methyliert. Die Reaktion wurde bei RT in Toluol durchgeführt. Auf diesem Weg wurde analysenreines 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumtriflat **11** erhalten.

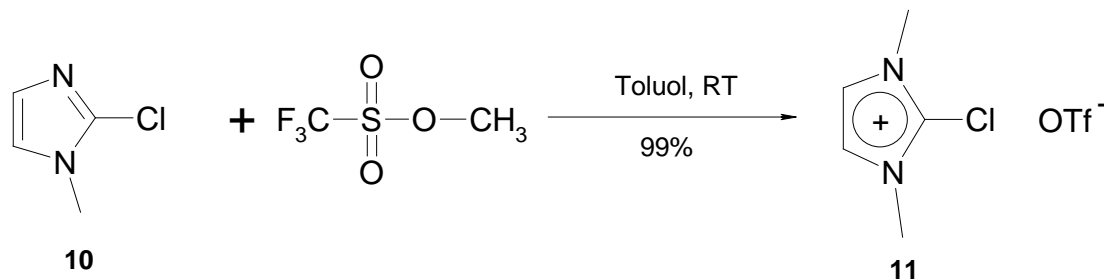


Abbildung 2.5: Darstellung des Triflatsalzes des Imidazolderivates.

2.1.3 Syntheseversuche zur Darstellung von DIAN

In Abbildung 2.1 sind die Reaktionsrouten von **TMGN** und **DMEGN** beschrieben. Eine genauere Betrachtung dieser Reaktionen kann für die weitere Vorgehensweise bei solchen Bindungsknüpfern mit analogen Substraten von Nutzen sein.

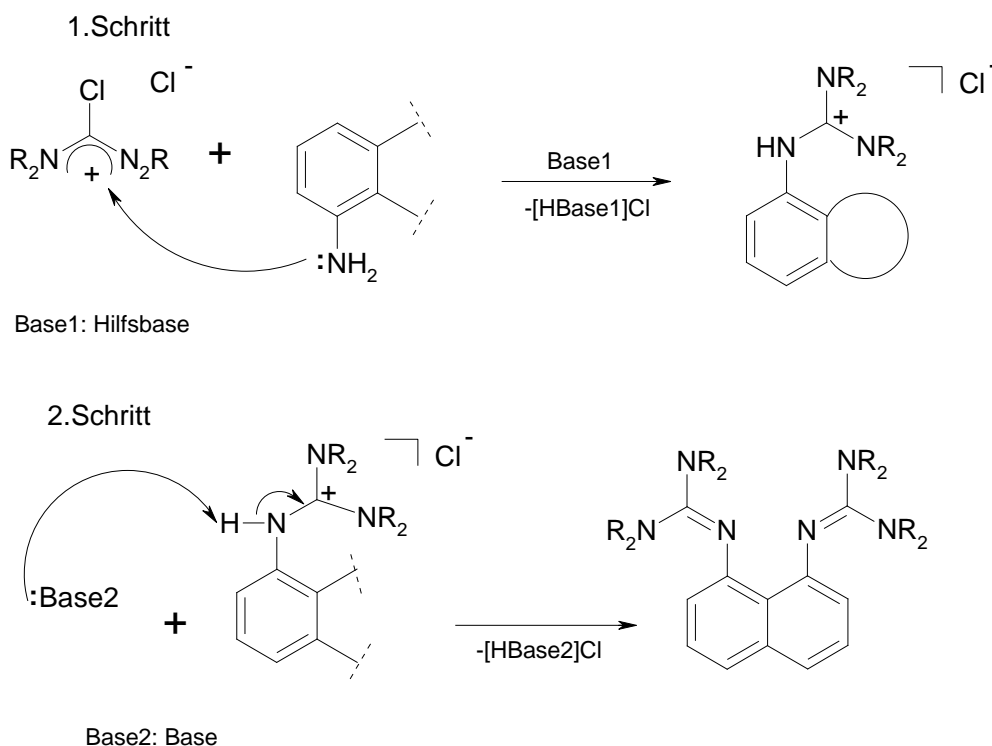


Abbildung 2.6: N-C-Kupplung und Deprotonierung zu guanidinbasierten Protonenschwämmen.

Als erster Schritt erfolgt ein nukleophiler Angriff der Amino-Gruppe an dem elektrophilen Zentrum des Vilsmeier-Salzes. Nach diesem Schritt wird ein Proton von der Hilfsbase **Base1** (z.B. Et₃N) abgefangen. Als zweiter Schritt folgt die Deprotonierung durch **Base2**, die stärker als **Base1** sein muss, weil **Base2** sowohl das in der Reaktionsmischung noch vorhandene Salz [**HBase1**]Cl als auch den protonierten Protonenschwamm in die Form der freien Base überführt. Bei der Synthese von **TMGN** und **DMEGN** wurden als Lösungsmittel Acetonitril, als Hilfsbase **Base1** Triethylamin und als **Base2** 50%ige KOH-Lösung eingesetzt. Beide Protonenschwämme wurden nach wässriger Aufarbeitung in guten Ausbeuten isoliert.^[15, 17] Werden als Elektrophil zwei Äquivalente 2-Chloro-1,3-dimethyl-imidazoliumtriflat und als Nukleophil ein Äquivalent 1,8-Diaminonaphthalin mit vier Äquivalenten Triethylamin als Hilfsbase umgesetzt und anschließend mit NaOH oder KOH als Base2 wässrig aufgearbeitet, so kann das gewünschte Produkt jedoch nicht erhalten werden.

Eine weitere Idee war, die *N*-Basizität durch Lithiierung zu erhöhen. Das Nukleophil wurde dazu mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi bei -70 °C in THF deprotoniert. Anschließend wurde die Lösung auf RT erwärmt und dann wieder auf -30 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden zwei Äquivalente des Triflat-Salzes in MeCN zu der Lösung gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und aufgearbeitet. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen zeigten, dass sich überwiegend monosubstituiertes Produkt gebildet hatte, während die disubstituierte Verbindung **DIAN** nur in geringen Mengen erhalten wurde.

2.1.4 Darstellung von **DIAN** (5)

Im Laufe der Zeit stellte sich heraus, dass der Einsatz von **Base2** und die darauffolgende wässrige Aufarbeitung das Zielmolekül **DIAN** nicht zugänglich machte. Deshalb wurde von Acetonitril-Wasser auf weniger polare und wasserfreie Lösungsmittel wie Chlorbenzol und Toluol umgestiegen. Diese Entscheidung stellte sich später als richtig heraus. Einerseits konnte die Reaktionsmischung bei höheren Temperaturen behandelt werden als in Acetonitril und andererseits wie oben erwähnt wasserfrei gearbeitet werden.

Das elektrophile Triflatsalz **11** (2.0 eq.) wurde mit 1,8-Diaminonaphthalin (**12**) (1.0 eq.) in Gegenwart von Triethylamin (4.0 eq.) als Hilfsbase in Chlorbenzol umgesetzt (5 d, 120 °C). Die in diesem Schritt entstandenen HN-C-Einfachbindungen an der 1- bzw. 8-Position des Naphthalins wurden mittels einer starken Base wie Na[N(Si(CH₃)₃)₂] (4.0 eq.) deprotoniert, weshalb die Reaktionszeit entsprechend lang gewählt wurde. Bevor Na[N(Si(CH₃)₃)₂] zu der

Reaktionslösung gegeben wurde, musste sichergestellt werden, dass das Elektrophil mit dem Nukleophil 1,8-Diaminonaphthalin nahezu vollständig reagiert hat. Anschließend wurde das Zielmolekül **DIAN** mit heißem Hexan extrahiert und aus Hexan kristallisiert. Die Ausbeute beträgt bei dieser Reaktionsführung 42%.

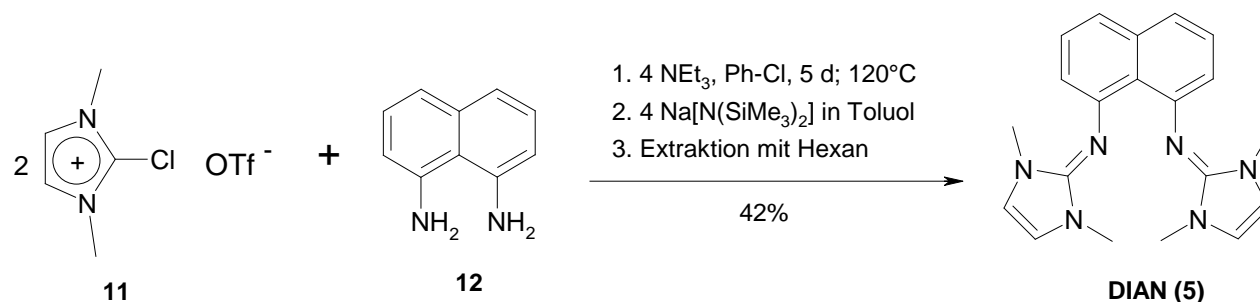


Abbildung 2.7: Darstellung von DIAN.

Beim Vergleich der Synthesewege von **DIAN** und **TMGN** fällt auf, dass die Reaktionszeiten sehr unterschiedlich sind. Während bei der **TMGN**-Synthese die C-N-Verknüpfung in 3 h mit einer beachtlichen Ausbeute erreicht werden kann,^[15] ist dieselbe Bindungsknüpfung bei der **DIAN**-Synthese zeitaufwändiger und die Ausbeute ist geringer. Der im Primärschritt erfolgende nukleophile Angriff auf das Vilsmeier-Salz ist bei der **DIAN**-Synthese langsamer, weil das aromatische 6π -Elektronensystem durch diesen Angriff zerstört wird. Dies ist bei der **TMGN**-Synthese nicht der Fall, weil das Elektrophil bei der **TMGN**-Synthese ein Chloroformamidinium-Kation ist (s. Abbildung 2.8). Daher verläuft die C-N-Knüpfung bei letzterer Reaktion schneller. Zusätzlich ist im aromatischen Ringsystem des Imidazolium-Kations die positive Ladung auf fünf Atome verteilt, wodurch die partielle Ladung am C2-Atom des Imidazolium-Kations, das zur Imin-Bildung vom Nukleophil angegriffen wird, kleiner als im Chloroformamidinium-Kation wird, da bei diesem die Ladung lediglich auf drei Atome verteilt ist. Dies führt zu einer besseren Stabilisierung der positiven Ladung im aromatischen Fünfring als im Chloroformamidinium-Kation.



Abbildung 2.8: Imidazoliumtriflat (A) und Chlorformamidiniumchlorid (B).

Die Synthesestrategie für **DIAN** unterscheidet sich auch im zweiten Schritt der Reaktion von der **TMGN**-Synthese. Die Deprotonierung des kationischen Zwischenprodukts wurde bei **TMGN** mit wässriger 50%iger KOH-Lösung durchgeführt, während bei **DIAN** mit der stärkeren Base Na[N(Si(CH₃)₃)₂] in Toluol gearbeitet wurde.

Die neu geknüpfte C-N-Bindung ist formal eine Doppelbindung. Auf Grund des aromatischen Imidazolrings ist die exozyklische C-N-Bindung polarer, weshalb sie ylidartige Eigenschaften zeigt.^[60a, b, c] In Abbildung 2.9 sind das π-Bindungsgerüst des **DIAN**-Fragments und dessen mesomere Grenzformen dargestellt.

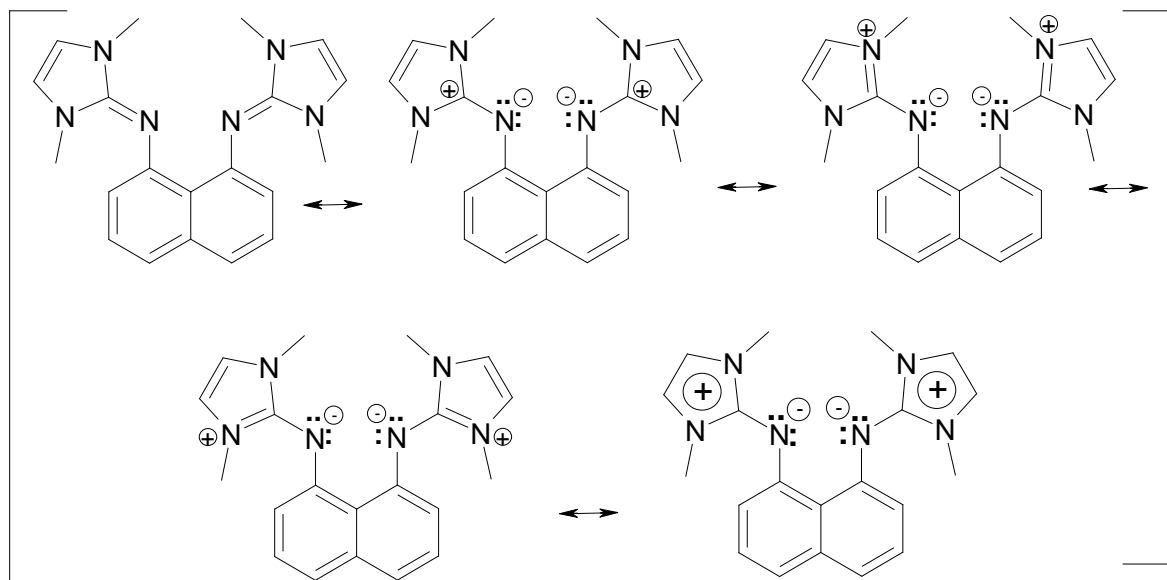


Abbildung 2.9: Mesomere Grenzformen des Imidazolrestes im **DIAN**.

Die Polarität der exozyklischen C-N-„Doppelbindung“ ist auf die Einbindung des unbesetzten p-Orbitals am C2-Atom in das aromatische 6π-Elektronensystem zurückzuführen. Dieser Umstand macht die Stickstoffatome am Basizitätszentrum des **DIAN** basischer.

2.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen an DIAN

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums (CD_3CN , 300 MHz, 25 °C) von **DIAN** zeigt, dass die vier Methylgruppen ein Singulett bei 2.79 ppm ergeben. Dieser Befund steht nicht in Einklang mit einer exozyklischen CN-Doppelbindung. Die Bindungsverhältnisse sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Befände sich der planare Fünfring in Konjugation mit dem Naphthalinsystem, so wären die Methylgruppen inäquivalent. Jedoch wurde auch bei 179 K (CD_2Cl_2 , 500 MHz) keine signifikante Signalverbreiterung beobachtet, was als ein klares Indiz dafür gewertet werden darf, dass **DIAN** eine extrem geringe Rotationsbarriere für die exozyklische C-N-Bindung aufweist. Es handelt sich folglich nicht um eine typische C-N-Doppelbindung, sondern um eine zwitterionische Bindungssituation. Die vier Wasserstoffatome an den Imidazolringen ergeben ein Singulett bei 6.09 ppm und die sechs Wasserstoffatome des Naphthalinsystems ergeben ein Dublett von Dublett bei 6.53 ppm und ein Multiplett zwischen 7.08 und 7.19 ppm. Das Spektrum ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

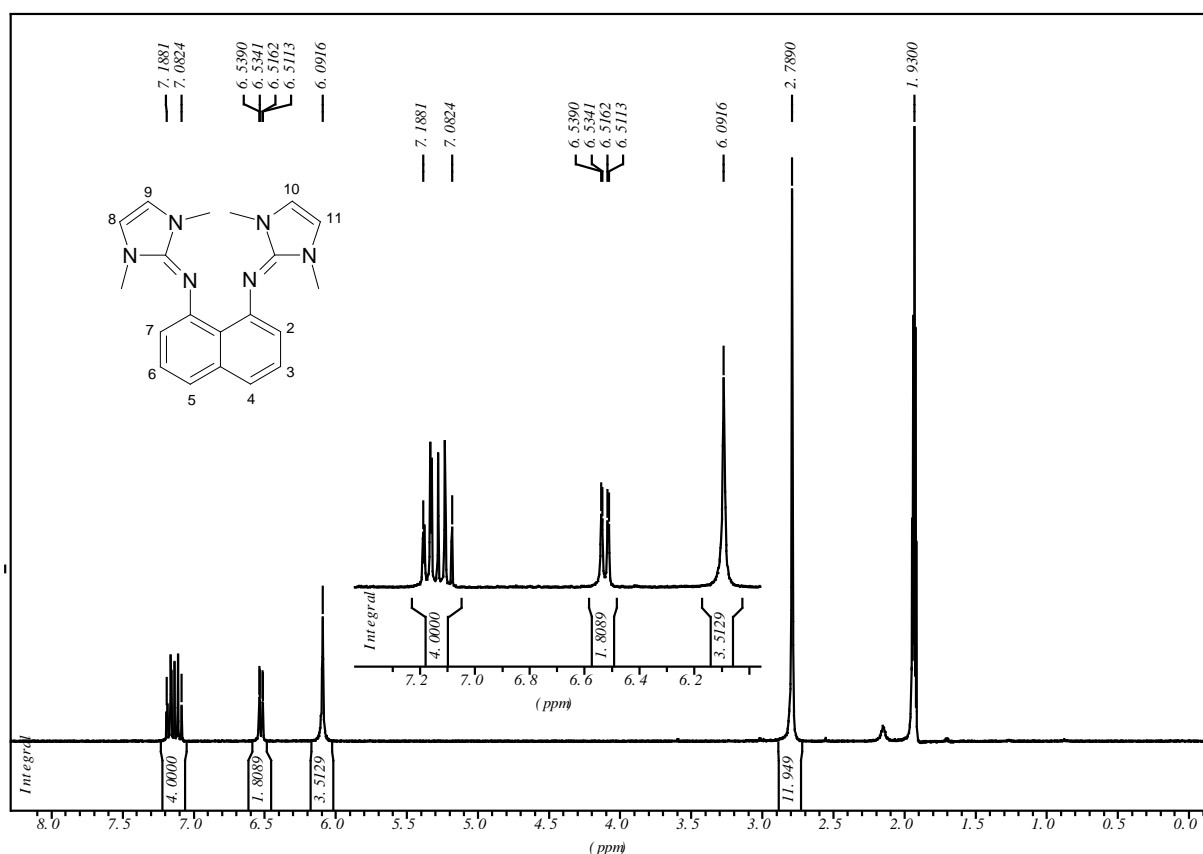


Abbildung 2.10: ^1H -NMR-Spektrum von DIAN (300 MHz, CD_3CN , 298 K).

2.1.6 Molekülstruktur von DIAN

Für die Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle von **DIAN** wurden aus Hexan gewonnen. Die hieraus gewonnenen Datensätze sind im Anhang zu finden. Die Molekülstruktur von **DIAN** ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

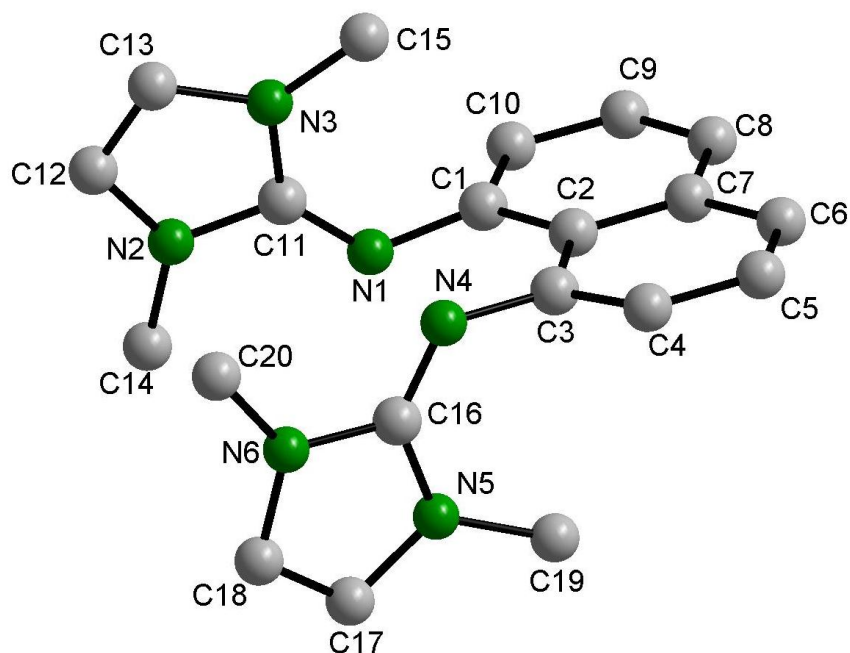


Abbildung 2.11: DIAN im Einkristall.

Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, dass **DIAN** annähernd C_2 -Symmetrie besitzt, wobei C2 und C7 auf der zweizähligen Drehachse liegen. Die Atome N1 und N4 sowie die Imidazolringe weichen in entgegengesetzten Richtungen von der Ebene des Naphthalins ab (*anti*-Konformation). Dies ist eine Folge der sterischen Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen und den sp^2 -Hybridorbitalen an N1 und N4. Die Atome C11 und C16 sind trigonalplanar von Stickstoffatomen umgeben, wobei die Winkelsummen um C11 und C16 jeweils 360° betragen. Die wichtigsten Strukturdaten können aus Tabelle 2.1 entnommen werden.

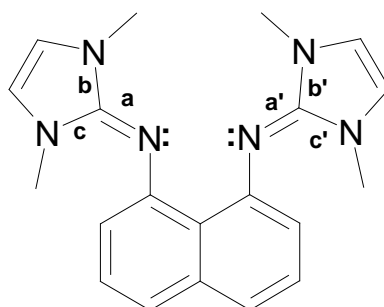
Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] von DIAN.

C11-N1	128.1(2)	C7-C6	141.6(2)	C17-C18	132.7(2)
C16-N4	128.7(2)	C8-C7	142.2(2)	C1-C2-C3	124.5(1)
C11-N2	138.1(2)	C2-C7	143.3(2)	C8-C7-C6	119.8(2)
C11-N3	137.9(2)	C1-C10	137.9(2)	N1-C1-C2-C3	11.2(2)
C16-N5	138.3(2)	C1...C3	255.2(2)	C1-C2-C3-N4	3.2(2)
C16-N6	137.6(2)	N1...N4	280.3(2)	C1-C2-C7-C6	180.0(1)
C1-N1	140.6(2)	N3-C13	139.4(2)	C3-C2-C7-C8	179.9(1)
C3-N4	140.5(2)	N2-C12	137.8(2)	N1-C1-C2-C7	168.7(1)
C3-C4	137.9(2)	N6-C18	138.7(2)	N4-C16-N5-C17	178.5(2)
C2-C1	144.1(2)	N5-C17	139.3(2)	$\Sigma^\circ\text{C11}$	360.0(1)
C2-C3	144.3(2)	C13-C12	132.5(3)	$\Sigma^\circ\text{C16}$	360.00(1)

Die exozyklischen C-N-Bindungen C11-N1 (128.1 pm) und C16-N4 (128.7 pm) sind kürzer als die Bindungen C11-N3 (137.9 pm), C11-N2 (138.1 pm), C16-N5 (138.24 pm) und C16-N6 (137.6 pm) in den Fünfringen. Dieser Effekt wird auch bei **TMGN** beobachtet.^[15] Mit dem Struktur-Parameter ρ kann dieser Effekt zum Ausdruck gebracht werden.^[17, 63a, b]

$$\rho = \frac{2 \cdot a}{(c + b)} \quad (2.1)$$

ρ wurde für Guanidine definiert und gibt die prozentuale Verkürzung bzw. Verlängerung der Bindung a im Vergleich zu b und c an, wenn das basische Guanidin- N -Atom frei (Elektronenpaar), protoniert, alkyliert oder an eine Lewis-Säure koordiniert vorliegt (s. Abbildung 2.12).



DIAN

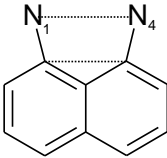
$a = 128.7 \text{ pm}$	$a' = 128.1 \text{ pm}$
$b = 137.6 \text{ pm}$	$b' = 137.9 \text{ pm}$
$c = 138.3 \text{ pm}$	$c' = 138.1 \text{ pm}$

Abbildung 2.12: C-N-Bindungen a , b und c bzw. a' , b' und c' zur Ermittlung des Quotienten ρ bzw. ρ' .

Bei **TMGN** beträgt der ρ -Wert 0.93,^[15] während ρ in einem symmetrischen Guanidiniumkation wie $[\text{C}(\text{NMe}_2)_3]^+$ 1.00 beträgt.^[64] Bei **DIAN** beträgt der mittlere ρ -Wert wie bei **TMGN** 0.93. Demnach beträgt der kurze C=N-Abstand bei **DIAN** 93% des mittleren C-NR₂-Bindungsabstandes. Wenn der ρ -Wert kleiner als 1.00 ist, ist das freie Elektronenpaar der C=N-Baugruppe ein stärkerer Donor als dasjenige der NR₂-Gruppe. Ist wie bei **DIAN** und **TMGN** ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom lokalisiert, so wird die CN-Doppelbindung kürzer als die C-NR₂-Bindungen ($\rho < 1.00$).

Eine charakteristische strukturelle Eigenschaft von Protonenschwämmen ist die sterische Überladung an den Stickstoff-Basenzentren. Diese Eigenschaft drückt sich in einem C1-C2-C3-Winkel von mehr als 120° aus. Weitere Indikatoren hierfür sind die C1-C3- und N1-N4-Abstände. In Tabelle 2.2 sind diese Werte für **DMAN**, Chinolino[7,8-h]chinolin (**QQ**),^[65] **TMGN**, **DMEGN** und **DIAN** aufgelistet.

Tabelle 2.2: Strukturelle Parameter von 1,8-Diaminonaphthalin-Protonenschwämmen.

	C1-C2-C3 [°]	C1...C3 [pm]	N1...N4 [pm]
DMAN ^[10e]	125.8	256.2	279.2
QQ ^[65]	122.6	258.3	272.7
TMGN ^[15]	125.4	251.6	271.7
DMEGN ^[17]	124.5	255.3	280.9
DIAN	124.6	255.3	283.3

Im Idealfall beträgt der C1-C2-C3 Winkel 120°. Wenn er größer als 120° ist, tritt eine Verzerrung des Naphthalinrings ein. Folglich geht aus Tabelle 2.2 hervor, dass bei **DIAN** und **DMEGN** die sterische Überladung an den Stickstoff-Basenzentren ähnlich stark ist, während bei **TMGN** eine etwas stärkere Verzerrung als bei **DMEGN** und **DIAN** auftritt. Die Verzerrung des Naphthalinrings bei **DIAN** kann durch die *anti*-coplanaren Torsionswinkel C1-C2-C7-C6 und C3-C2-C7-C8 innerhalb des Naphthalinsystems beschrieben werden. Für **DIAN** wurden Winkel von 180.0° und 179.8° gefunden. Diese Werte zeigen, dass das Naphthalinsystem im **DIAN** eine höhere Planarität als im **TMGN** (173.0°),^[15] aber eine ähnliche Planarität wie **DMEGN** besitzt (179.4°).^[17] Um diese Feststellung zu bekräftigen, können als weitere Torsionswinkel N1-C1-C2-C7 (168.7°) und N4-C3-C2-C7 (176.9°) betrachtet werden. Diese Werte ergeben einen Durchschnittswert von 172.8°. Bei **TMGN** beträgt der entsprechende durchschnittliche Wert 161.4°^[15] und bei **DMEGN** 173.2°.^[17] Diese

Verzerrung wird durch die repulsive Wechselwirkung der beiden p-Orbitale am N1 und N4 hervorgerufen. Außerdem kann aus der Kristallstrukturanalyse entnommen werden, dass sich die einsamen Elektronenpaare von N1 und N4 in *anti*-Konformation befinden und senkrecht zum Naphthalinring stehen, um der gegenseitigen Abstoßung auszuweichen. Diese Tatsache führt zwangsläufig dazu, dass die p-Orbitale der *N*-Atome miteinander wechselwirken müssen. Die Betrachtung der Torsionswinkel N1-C1-C2-C3 und C1-C2-C3-N4 ergibt Werte von 11.3° und 3.2°. Dies zeigt, dass es zu einer Verdrillung des Naphthalinsystems auf Grund des sterischen Drucks der großen Substituenten in 1,8-Position kommt.

Die Konformation der Imidazol-Ringe relativ zur Naphthalinebene wird durch den *syn*-coplanaren Torsionswinkel beschrieben. Dieser beträgt bei **DIAN** 91.5° (C11-N1-C1-C10) bzw. 97.1° (C16-N4-C3-C4). Die beiden Imidazolringe stehen somit fast senkrecht zum Naphthalinsystem (s. Abbildung 2.11). Wegen des sterischen Anspruches der Imidazolringe und auf Grund ihrer Abstoßung stehen sie zueinander fast senkrecht und können nur eine *anti*-Position einnehmen. Bei **TMGN** beträgt der *syn*-coplanare Torsionswinkel 55.0°, was die π -Konjugation zwischen dem Naphthalinring und dem Guanidinrest begrenzt ermöglicht,^[15] während er bei **DMEGN** durchschnittlich 77.9° beträgt,^[17] was zu einer schlechteren π -Konjugation führt als bei **TMGN**. Im Fall von **DIAN** ist eine Konjugation zwischen dem π -System des Naphthalinrings und den Imidazolringen somit unmöglich.

Ein genauer Blick auf die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **DIAN** zeigt, dass der Fünfring fast planar ist. Die Torsionswinkel N1-C11-N3-C13 (179.9°) und N1-C11-N2-C12 (179.7°) zeigen im Vergleich zu **DMEGN** (N1-C11-N3-C13=173.3° und N1-C11-N2-C12=164.9°),^[17] dass bei **DIAN** eine höhere Planarität des Fünfringes vorhanden ist. Die mangelnde Planarität der Stickstoffatome des 1,3-Dimethylimidazol-2-ylidenaminfragments im **DMEGN** wird durch die relevanten Torsionswinkel C11-N3-C13-C12 (25.1°) und N3-C13-C12-N2 (31.3°) untermauert.^[17] Die gleichen Winkel betragen bei **DIAN** nur jeweils 0.5°. Ein nützlicher Index für die Planarität in einer annähernd trigonal-planaren Anordnung wird durch den Grad der Pyramidalisierung DP(%) beschrieben.^[66] Dieser Index ist folgendermaßen definiert:

$$DP(\%) = [360 - \sum_{i=1}^3 \alpha_i] / 0.9 \quad \alpha_i = \text{Bindungswinkel } [^\circ]; \Sigma \alpha_i = \text{Summe der Winkel} \quad (2.2)$$

Die Einführung der gesättigten Fünfring-Guanidineinheiten an den Positionen 1 und 8 des Naphthalinsystems hat die erwünschte Steigerung der Basizität von **DMEGN** gegenüber **TMGN** nicht bewirkt.^[17] Dies hängt mit dem Grad der Pyramidalisierung an den *N*-Atomen der gesättigten Fünfringe in **DMEGN** zusammen (s. Tabelle 2.3). Sowohl im **TMGN** als auch

im **DMEGN** sind die CN₃-Einheiten planar.^[15, 17] Die Fünfringe von **DMEGN** weisen einen höheren Grad der Pyramidalisierung an den peripheren *N*-Atomen auf als die *N*-Atome der peripheren NMe₂-Gruppen von **TMGN**.^[15] Die Resultate der DFT-Rechnungen zeigen, dass die Beeinträchtigung der Konjugation durch Pyramidalisierung an den peripheren *N*-Atomen im Fünfring ausgeglichen werden kann, indem ein aromatischer Fünfring an den Positionen 1 und 8 des Naphthalins angebracht wird.^[17] Dieses Syntheseziel wurde im Rahmen dieser Arbeit mit **DIAN** realisiert.

Tabelle 2.3: Grad der Pyramidalisierung DP(%) für DMEGN und DIAN.

	DMEGN		DIAN	
DP(N2)	13.0	(11.7)*	0.0	(0.0)*
DP(N3)	14.1	(13.1)*	0.6	(2.1)*
DP(C12)	--	--	0.1	(0.0)*
DP(C13)	--	--	0.1	(0.1)*

^{*)}nach DFT-Rechnungen ermittelte DP-Werte.^[17]

Aus Tabelle 2.3 kann entnommen werden, dass **DIAN** fast keine *N*-Pyramidalisierung im Imidazolrest zeigt, weshalb sich eine bessere π -Konjugation zwischen dem aromatischen Imidazolrest und der exozyklischen CN-Bindung am Basizitätszentrum ausbildet. Auf Grund dessen wird für **DIAN** ein höherer pK_{BH}^+ -Wert als für **DMEGN** oder **TMGN** erwartet.

2.1.7 Protonierungsreaktion der freien Base DIAN

Die Protonierung von **DIAN** erfolgt in Acetonitril mit der äquivalenten Menge NH₄PF₆. Die Reaktion verläuft quantitativ und das Zielmolekül wird aus einem CH₃CN/Et₂O-Gemisch (1:1) kristallisiert.

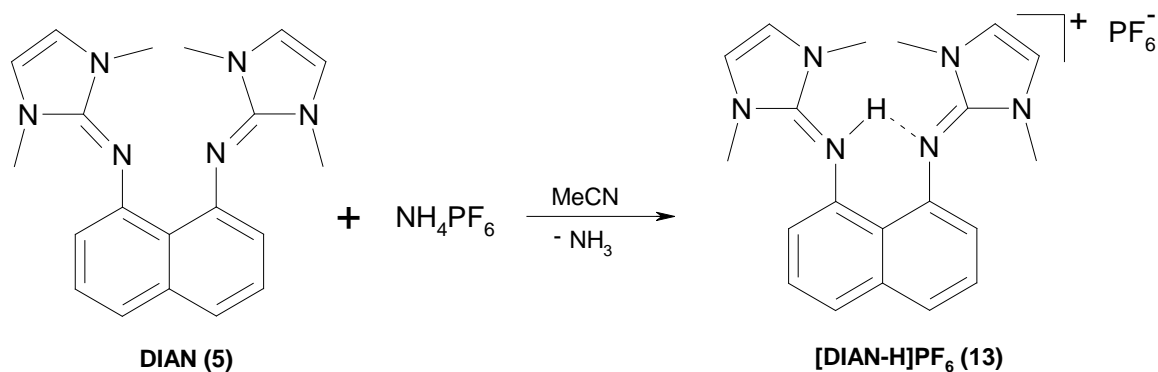


Abbildung 2.13: Konjugierte Säure von DIAN.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CD_3CN , 25 °C) von **[DIAN-H]PF₆** (**13**) zeigt ein breites Singulett bei 14.63 ppm für das N-H-Proton (s. Abbildung 2.14). Dies entspricht der charakteristischen Tieffeldverschiebung, die für intramolekular, wasserstoffbrückengebundene (IHB) Protonen in Protonenschwämmen beobachtet wird.^[15] Im **[TMGN-H]PF₆** (**14**) beträgt die chemische Verschiebung des Protons 14.28 ppm (400 MHz, CD_3CN , 25 °C)^[15] und das N-H-Proton des **[DMEGN-H]PF₆** (**15**) besitzt eine chemische Verschiebung von 14.52 ppm (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C).^[17] Sowohl für die konjugierte Säure als auch für die freie Base von **DIAN** werden im aromatischen Bereich drei Signale beobachtet. Durch die Protonierung von **DIAN** sind die Signale der Wasserstoffatome der Doppelbindung der Imidazolringe im Spektrum stark tieffeldverschoben. Während sie bei der freien Base ein Singulett bei 6.09 ppm zeigen (s. Abbildung 2.10), wird das entsprechende Signal bei der konjugierten Säure bei 6.92 ppm erhalten (s. Abbildung 2.14).

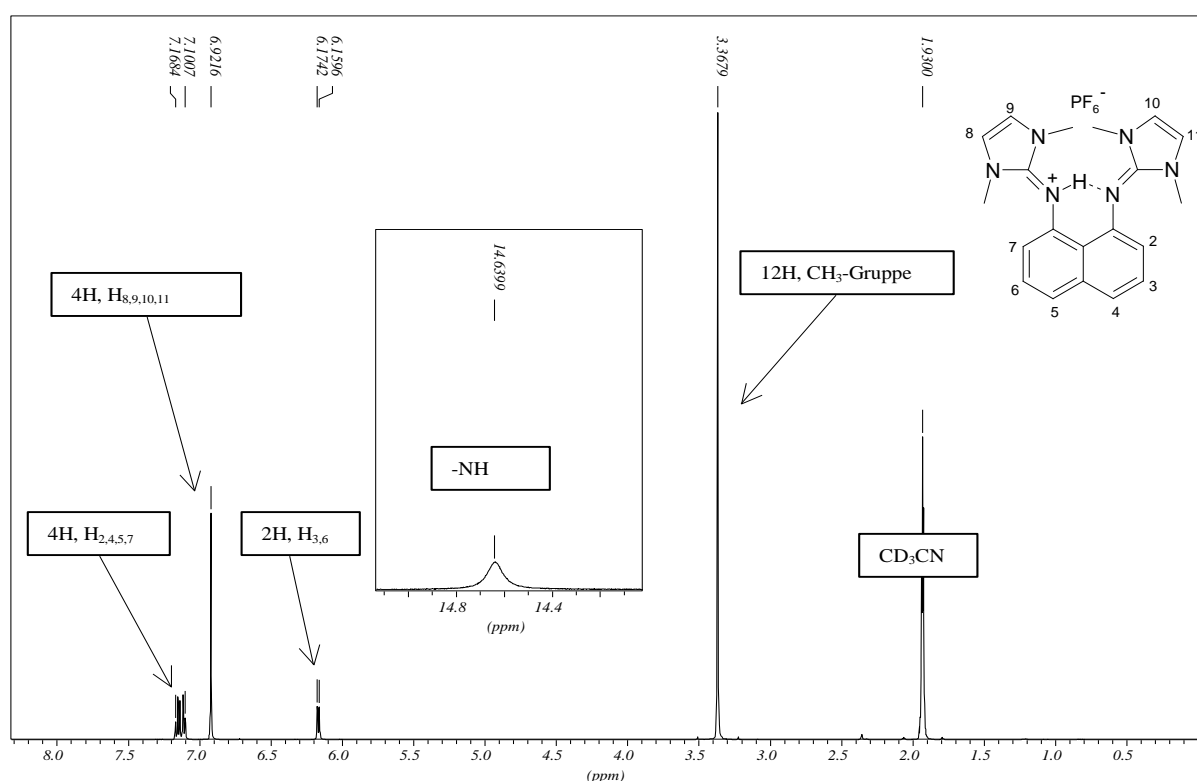


Abbildung 2.14 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **[DIAN-H]PF₆** (500 MHz, CD_3CN , 230 K).

Zwischen 7.17 und 7.10 ppm wird ein Multiplett für die *ortho*- und *para*-ständigen Wasserstoffatome am Naphthalinring beobachtet, wobei diese Signale im Vergleich zu denen von **DIAN** keine signifikante chemische Verschiebungsänderung erfahren. Für die *meta*-ständigen Wasserstoffatome zeigt das Spektrum ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten

von $^3J = 7.3$ Hz, wobei das Signal im Vergleich zu dem vom **DIAN** hochfeldverschoben ist. Die sechs Methylgruppen des $[\text{DIAN-H}]\text{PF}_6$ zeigen ein Singulett bei 3.38 ppm und diejenigen des **DIAN** eines bei 2.79 ppm (vgl. Abbildung 2.10 mit Abbildung 2.14).

2.1.8 Molekülstruktur der konjugierten Säure von DIAN

Für die Kristallstrukturbestimmung von $[\text{DIAN-H}]\text{PF}_6$ geeignete Einkristalle wurden aus einem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch gewonnen. Einzelheiten zur Datensammlung und Verfeinerung finden sich im Anhang. Die Molekülstruktur von $[\text{DIAN-H}]\text{PF}_6$ ist in Abbildung 2.15 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 2.4 aufgelistet.

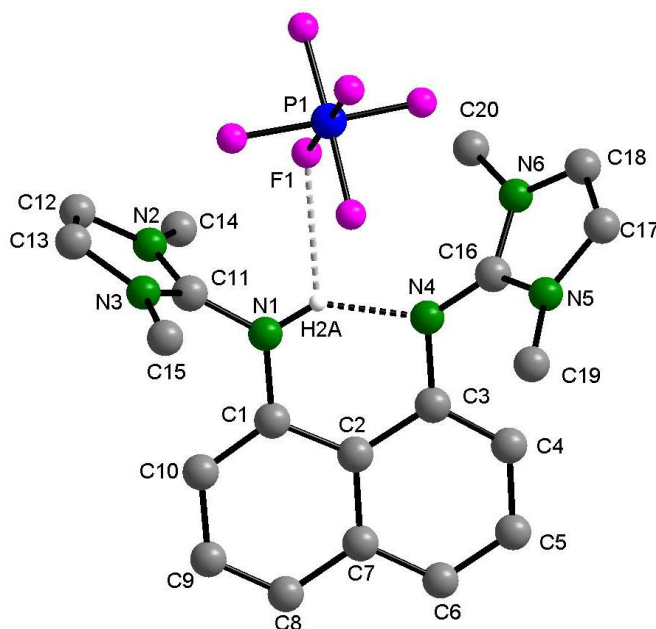


Abbildung 2.15: Molekülstruktur von $[\text{DIAN-H}]\text{PF}_6$. Vier äquatoriale F-Atome des PF_6 -Anions sind über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis 39:61% fehlgeordnet.

Im Kristall von $[\text{DIAN-H}]\text{PF}_6$ bleibt die C_2 -Symmetrie der konjugierten Base nicht erhalten. Das Wasserstoffatom H2A findet sich in einer asymmetrischen N1-H2A...N4-Brücke. Es besteht ein langer H2A...F-Kontakt (251.8 pm) zum PF_6 -Anion. Das axiale F-Atom, das dem Wasserstoffatom H2A am nächsten ist, besitzt zum Phosphoratom einen Abstand von 158.9 pm. Diese Werte zeigen, dass zwischen dem Wasserstoffatom und dem axialen F-Atom eine schwache Wechselwirkung besteht.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] von [DIAN-H]PF₆.

C11-N1	135.8(2)	C1-C10	138.2(2)	N1-C1-C2-C3	0.9(2)
C16-N4	132.4(2)	C1...C3	253.80(2)	C1-C2-C3-N4	5.5(2)
C11-N2	132.8(2)	N1...N4	257.20(2)	C1-C2-C7-C6	179.5(1)
C11-N3	133.9(2)	N1-H	95.0(2)	C3-C2-C7-C8	177.8(1)
C16-N5	135.7(2)	N1-H...N4	177.0(2)	N1-C1-C2-C7	179.8(2)
C16-N6	135.7(2)	N3-C13	137.3(2)	N4-C3-C2-C7	175.3(1)
C1-N1	140.0(2)	N2-C12	137.3(2)	C11-N1-C1-10	5.8(3)
C3-N4	139.3(2)	N6-C18	138.1(3)	C3-N4-C16-N6	140.7(2)
C3-C4	138.8(2)	N5-C17	139.9(3)	N1-C11-N3-C13	177.4(2)
C2-C1	143.3(2)	C8-C7	141.6(2)	N4-C16-N5-C17	176.01(2)
C2-C3	144.1(2)	C13-C12	132.6(3)	Σ°N1	359.9(15)
C7-C6	141.6(2)	C17-C18	131.2(4)	Σ°C11	359.9(1)
C8-C7	141.6(2)	C1-C2-C3	124.0(1)	Σ°C16	359.7(1)
C2-C7	143.1(2)	C8-C7-C6	120.1(2)		

Das Proton H2A ist in einer unsymmetrischen nichtlinearen Wasserstoffbrücke (N1-H2A...N4) gebunden, was durch den kurzen N1-H2A-Abstand (94.8 pm) und den langen N4-H2A-Abstand (176.7 pm) zum Ausdruck kommt. Die Geometrie des Protons am Basizitätszentrum kann mit dem dimensionslosen β -Wert, dem Grad der Asymmetrie der intramolekularen Wasserstoffbrücke (IHB), deutlich gemacht werden (s. Abbildung 2.16).

$$\beta = \frac{a}{(a+b)}$$

Der β -Wert wurde für die konjugierten Säuren der Protonenschwämme definiert und gibt den Grad der Asymmetrie der IHB an, wobei a den kürzeren Abstand des Protons zum ersten Stickstoffatom und b den längeren Abstand zum zweiten Stickstoffatom am Basizitätszentrum beschreibt.

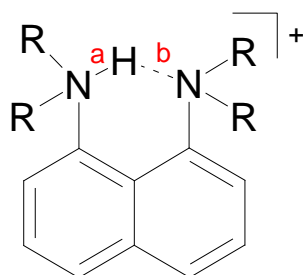


Abbildung 2.16: Die Abstände a und b am Basizitätszentrum eines Protonenschwammes zur Ermittlung des Quotienten β .

Die für **[DIAN-H]PF₆** gefundene Geometrie ist, wie der Parameter β zeigt, bei anderen Protonenschwämmen in ähnlicher Form zu beobachten.

Tabelle 2.5: Die Bindungslängen und -winkel am Basizitätszentrum von Protonenschwämmen.

Protonenschwamm	N...N [pm]	N-H...N [°]	N-H [a/pm]	NH...N [b/pm]	β
[DMAN-H]SCN ^[67]	257.3	155.8	131.6	131.6	0.50
[DMAN-H]BF ₄ ^[68]	256.4	159.0	130.2	130.6	0.50
[DMAN-H]Cl·(H ₅ O ₂)Cl ^[69]	260.3	156.0	111.8	154.2	0.42
[DMAN-H]HS ^[70]	264.0	153.3	110.6	160.8	0.41
[DMAN-H]PF ₆ ^[71]	257.3	--	119.0	143.0	0.45
[DMEGN-H]PF ₆ ^[17]	259.0	141.6	87.00	185.0	0.32
[DIAN-H]PF ₆	257.2	140.8	94.8	176.7	0.35
[TMGN-H]PF ₆ ^[15]	259.3	152.0	91.00	175.0	0.34

Aus Tabelle 2.5 geht hervor, dass das Anion keinen großen Einfluss auf die Position des Protons am Basizitätszentrum ausübt. Die β -Werte von **DMEGN**, **TMGN** und **DIAN** liegen erwartungsgemäß in einer ähnlichen Größenordnung. Die Guanidin-Protonenschwämme besitzen eine um ca. sieben pK_{BH}^+ -Einheiten höhere Basizität als **DMAN**. Diese Tatsache spiegelt sich in den β -Werten von **DMAN** und den Guanidin-Protonenschwämmen wider.

In der monoprotinierten Form von **DIAN** sind die Bindungslängen N1-C11 (135.8 pm) und N4-C16 (132.4 pm) im Vergleich zur freien Base (128.1 pm) verlängert. Dementsprechend sind die endozyklischen C-N-Bindungen C11-N3 (133.9 pm), C11-N2 (132.8 pm) und C16-N5 (135.7 pm), C16-N6 (135.4 pm) verkürzt. Bei **DIAN** betragen die entsprechenden Bindungslängen 137.9 pm, 138.1 pm, 138.2 pm und 137.6 pm. Wird der Strukturparameter ρ für beide Iminofunktionen betrachtet, so wird für das Imin-Zentrum mit dem kleineren NH-Abstand ein Wert für ρ_1 von 1.02 und für das andere Imin-Zentrum ein Wert für ρ_2 von 0.98 erhalten.. Diese ρ -Werte von **[DIAN-H]PF₆** stimmen mit der protonierten Form von **TMGN** sehr gut überein ($\rho_1 = 1.019$ und $\rho_2 = 0.977$).^[15] Die strukturellen Ergebnisse der konjugierten Säure von **DIAN** stehen somit in gutem Einklang mit denen von **[TMGN-H]PF₆**.

Der Abstand N1...N4 der Basenzentren ist bei der freien Base größer als bei **[DIAN-H]PF₆** (283.3 pm bzw. 257.3 pm). Die protonierten Formen von **TMGN** (259.3 pm)^[15] und **DMAN** (258.0 pm)^[9, 10a] weisen ähnliche N...N-Abstände wie **[DIAN-H]PF₆** auf. Der Winkel C1-C2-C3 von **[DIAN-H]PF₆** (124.1°) ist gegenüber der freien Base **DIAN** (124.6°) nahezu unverändert.

Bevor die Konformation der Imidazolringe relativ zur Naphthalinebene diskutiert wird, soll zunächst die Position der exozyklischen C-N-Bindungen zur Naphthalinebene betrachtet werden. Das N1-Atom, an dem das Proton gebunden ist, ist trigonal-planar koordiniert ($\Sigma^\circ(\text{N1}) = 359.7^\circ$). Die Torsionswinkel C11-N1-C1-C2 und H2A-N1-C1-C10 betragen 174.7° und 179.7° . Dies zeigt, dass die exozyklische N1-C11-Bindung und die N1-H2A-Bindung in derselben Ebene wie der Naphthalinring liegen, während die N4-C16-Bindung mit einem Torsionswinkel C16-N4-C3-C2 von 156.4° aus der Ebene des Naphthalinrings um 23.7° herausragt. Somit kann sich eine bessere π -Konjugation zwischen dem aromatischen System des Naphthalins und der exozyklischen N-C-Bindung ausbilden als in der freien Base **DIAN**. Die Konformation der Fünfringe zum Naphthalinsystem beschreiben die Torsionswinkel C11-N1-C1-C10 und C16-N4-C3-C4. Sie stehen nicht mehr in *anti*-Konformation zueinander wie bei **DIAN**. Außerdem unterscheiden sich beim **[DIAN-H]PF₆** die Torsionswinkel erheblich für beide Imin-Imidazol-Reste. Während der Imin-Imidazol-Rest mit dem kleineren NH-Abstand einen Torsionswinkel C11-N1-C1-C10 von nur 5.8° hat, was eine bessere π -Konjugation zwischen dem Naphthalinring und der exozyklischen N-C-Bindung ermöglicht, zeigt die andere Gruppe einen Torsionswinkel C16-N4-C3-C4 von fast 30.0° . Die Planarität der Fünfringe bei **DIAN** ist auch bei **[DIAN-H]PF₆** mit Torsionswinkeln N1-C11-N3-C13 von 177.4° und N4-C16-N5-C17 von 176.0° belegt. Weiterhin können die Torsionswinkel C11-N3-C13-C12 und N3-C13-C12-N2 herangezogen werden, um die Planarität des Fünfringsystems bei **[DIAN-H]PF₆** zu belegen. Die Werte liegen in der Größenordnung des **DIAN** (0.1° und 0.5°). Die Pyramidalisierungsgrade der relevanten Atome (N2, N3, C12, C13) haben sich ebenfalls nicht signifikant verändert. Die relative Position der beiden Fünfringe ist in den beiden Systemen **DIAN** und **[DIAN-H]PF₆** unterschiedlich zueinander (s. Abbildung 2.17).

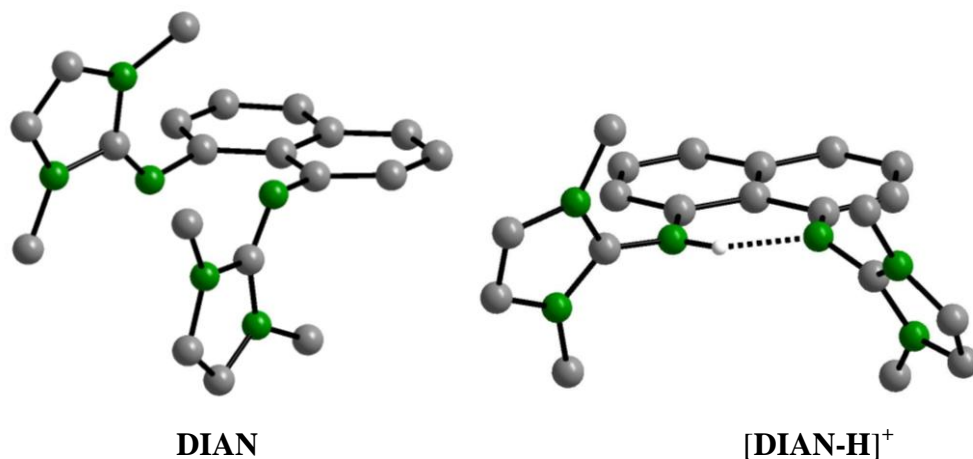


Abbildung 2.17: Position der Fünfringe in **DIAN** und in **[DIAN-H]PF₆**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das PF₆-Anion nicht dargestellt.

Während die „CN-Doppelbindungen“ beim **DIAN** eine *anti*-Position einnehmen und aus der mittleren Naphthalinebene abweichen, sind sie nach Protonierung coplanar zur mittleren Ebene des Naphthalinsystems. Auf Grund der gegenseitigen Abstoßung sind die Imidazolringe um die N1-C11- bzw. N4-C16-Bindungen gegeneinander verdreht. In Tabelle 2.6 sind die relevanten Torsionswinkel N1-C1-C2-C3 und N4-C3-C2-C1 der 1,8-Bis-(guanidino)naphthalin-Protonenschwämme sowohl für die freie Base als auch für die monoprotonierte Form der Base aufgelistet.

Tabelle 2.6: Relevante Torsionswinkel der 1,8-Diamino-Protonenschwämme.

	N1-C1-C2-C3[°]	N4-C3-C2-C1[°]
DIAN	11.28	3.19
[DIAN-H]PF ₆	0.95	5.47
TMGN	19.1	18.1
[TMGN-H]PF ₆	2.1	8.9
DMEGN	--	--
[DMEGN-H]PF ₆	3.8	6.4

2.1.9 Hydrolyseverhalten und nukleophile Reaktivität von DIAN

Um das Hydrolyseverhalten von **DIAN** zu untersuchen, wurden in einem Teflonventil-NMR-Röhrchen 3.056 mg **DIAN** ($8.82 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1.00 eq.) in 0.6 mL Acetonitril- d_3 gelöst. Anschließend wurden zu dieser Lösung bei RT 160 μ L H_2O (8.88 mmol, 1000 eq.) gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde 30 min lang im Ultraschallbad behandelt. Es trat eine vollständige Protonierung der freien Base ein, wobei im Laufe der Reaktion eine Entfärbung zu beobachten war.

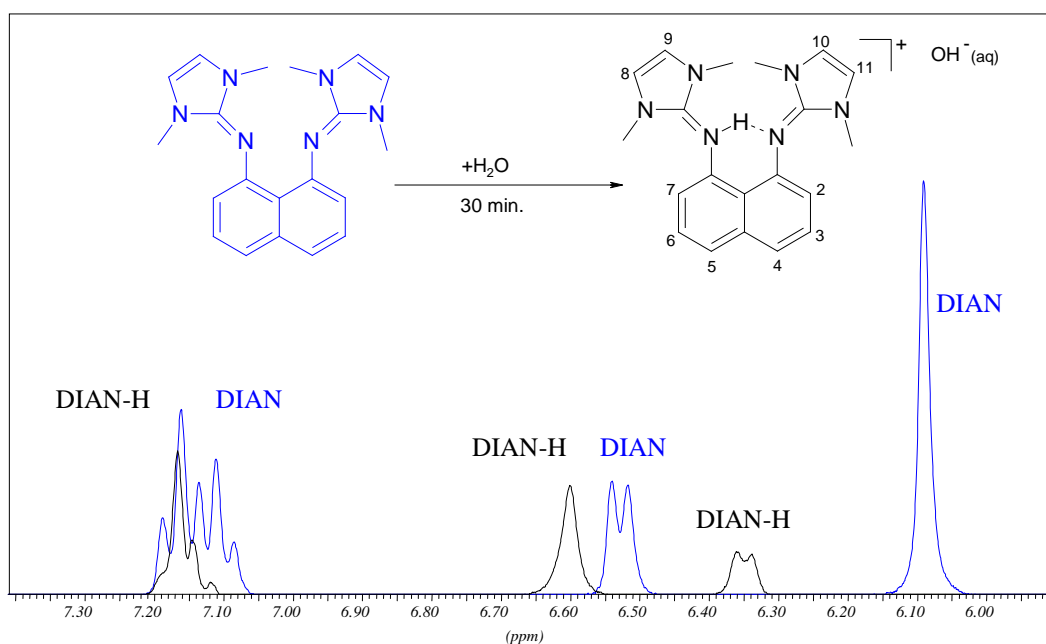


Abbildung 2.18: Die Reaktion von **DIAN** gegenüber H_2O (400 MHz, CD_3CN , RT).

Wenn die Reaktionslösung weitere 210 min bei 60°C behandelt wird und in regelmäßigen Abständen NMR-spektroskopisch untersucht wird, stellt man fest, dass die entstandene konjugierte Säure von **DIAN** keine weitere Reaktion eingeht. Dabei findet ein Austausch zwischen den Deuteriumatomen des Acetonitrils und den Protonen des Imidazolringes an den Positionen 8, 9, 10 und 11 (vgl. Abbildung 2.18) sowie den Protonen von unumgesetztem Wasser statt. Die Intensität des Singulett bei 6.61 ppm nimmt daher mit zunehmender Reaktionsdauer ab. Ein weiteres Indiz dafür ist, dass die Intensität des Restprotonensignals von Acetonitril- d_3 mit der Reaktionsdauer zunimmt. Demnach ist **DIAN** hydrolysestabil (s. Abbildung 2.19).

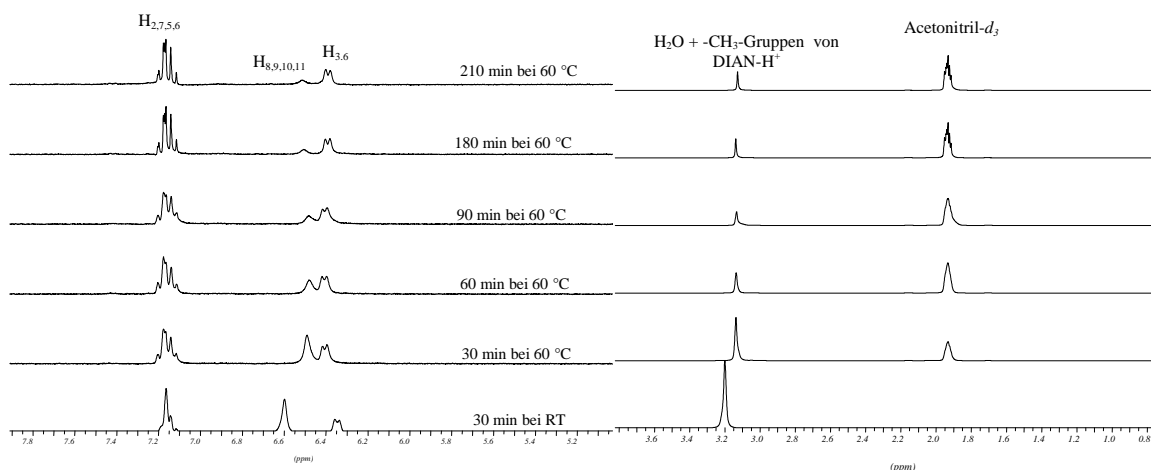


Abbildung 2.19: Hydrolyseverhalten von DIAN (400 MHz, CD₃CN, RT).

Die nukleophile Reaktivität von **DIAN** wurde mittels einer Umsetzung mit Ethyliodid untersucht. In einem Teflonventil-NMR-Röhrchen wurde ein Äquivalent **DIAN** in 0.6 mL Acetonitril-*d*₃ gelöst. Anschließend wurden zu dieser Lösung 2.8 Äquivalente C₂H₅I gegeben. Die Probe wurde 24 h lang bei RT behandelt, aber es trat keine Reaktion ein. Unter diesen Bedingungen geht 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene **MTBD** in 15 min mit C₂H₅I eine nukleophile Substitution ein, es entstehen fast 50% Ethylguanidiniumsalz.^[15] Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde die Probe bei 60 °C behandelt. Die Probe wurde insgesamt für 9 h bei diesen Bedingungen behandelt. Es traten zwei Reaktionen ein, wobei sich ein Protonierungsprodukt und ein Substitutionsprodukt bildete (vgl. Abbildung 2.20).

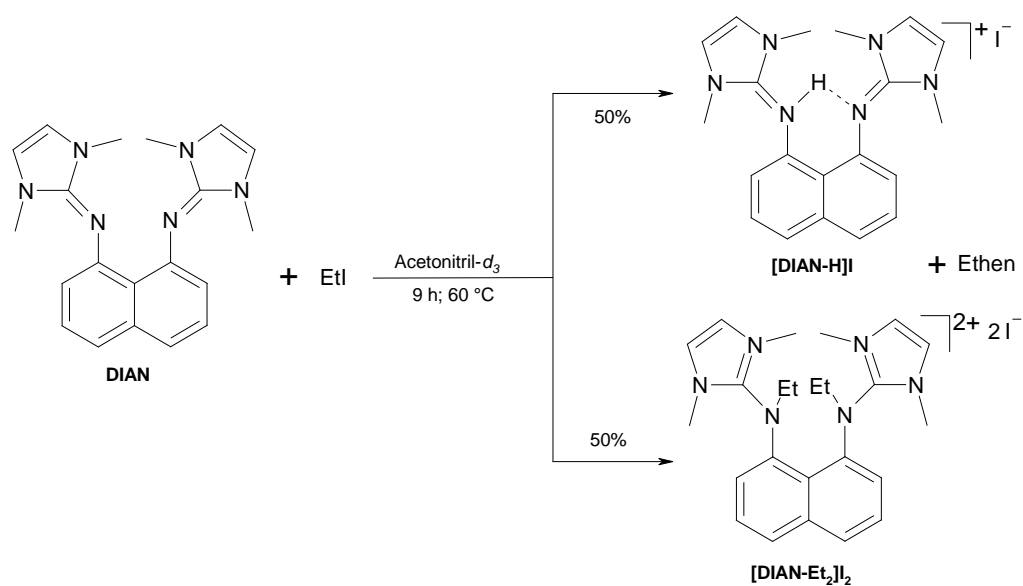


Abbildung 2.20: Umsetzung von DIAN mit Ethyliodid.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Reaktion in 9 h bei 60 °C vollständig abgelaufen ist. Die Betrachtung des aliphatischen Bereiches des ¹H-NMR-Spektrums zeigt, dass sowohl das Protonierungs- als auch das Substitutionsprodukt entstanden ist. Das Intensitätsverhältnis durch Integration der jeweiligen Signale beträgt unter diesen Bedingungen 1:1. Dementsprechend entstanden 50% der konjugierten Säure und 50% des Substitutionsprodukts von **DIAN**.

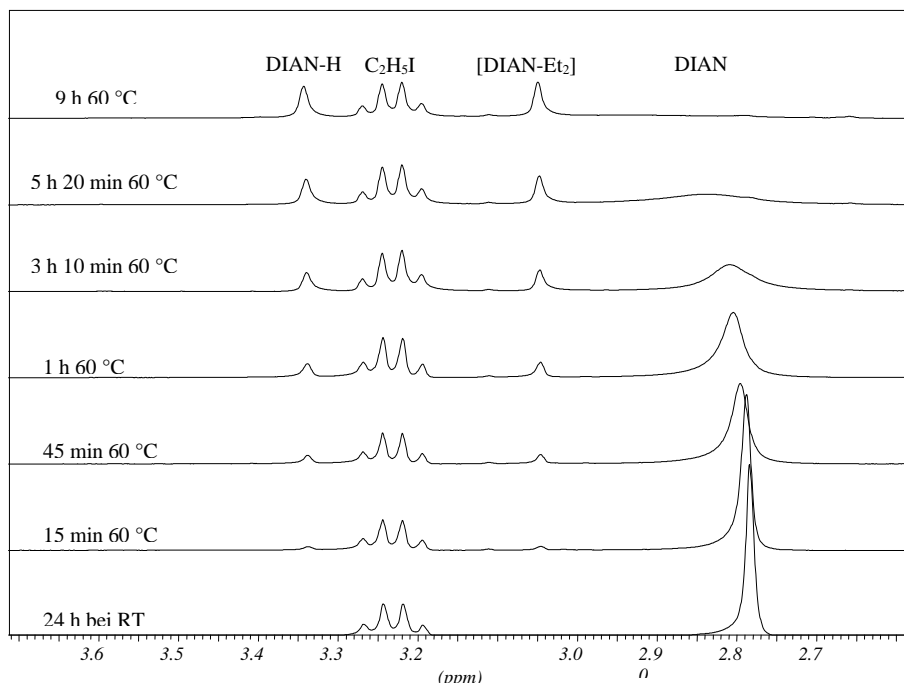


Abbildung 2.21: Screening der Umsetzung von DIAN mit Ethyliodid mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (400 MHz, CD₃CN). Reaktionsbedingungen: 1 eq. DIAN, 2.8 eq. EtI in 0.6 mL Acetonitril-*d*₃.

2.1.10 Bestimmung des pK_{BH}^+ -Wertes von DIAN durch NMR-Titration

2.1.10.1 Protonenselbstaustausch-Reaktion von DIAN

Die Protonenselbstaustausch-Reaktion zwischen **DIAN** und **[DIAN-H]PF₆** zeigt, dass die Signale einer 1:1-Mischung beider Spezies im ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₃CN, 300 K) im chemischen Austausch-Gleichgewicht sehr breit werden. Der Koaleszenzpunkt für dieses Gleichgewicht wird bei 230 K in Acetonitril-*d*₃ erreicht.

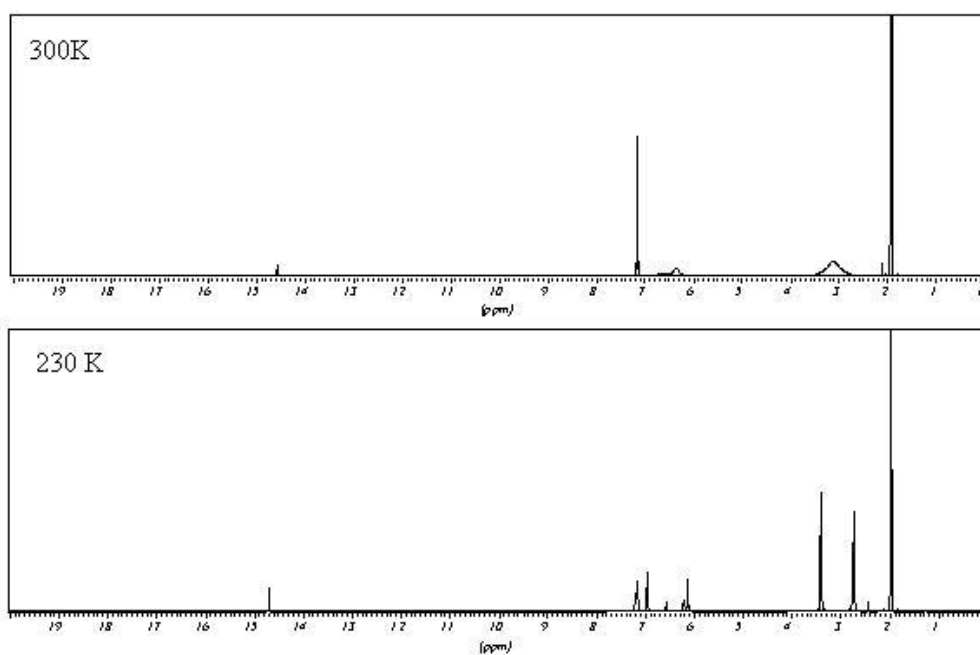


Abbildung 2.22: Protonenselbstaustausch-Experiment einer 1:1-Mischung von **DIAN** und **[DIAN-H]PF₆** (500 MHz, CD₃CN).

Eines der wichtigsten Kriterien der kinetischen Aktivität eines Protonenschwamms ist die Protonenaustausch-Geschwindigkeit zwischen der freien Base und der korrespondierenden monoprotonierten Form. Sowohl **TMGN** als auch **DIAN** sind kinetisch aktiver als das sterisch anspruchsvollere 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (**DMAN**). Die Aktivierungsbarriere ΔH^\ddagger des Protonen-Selbstaustausches von **TMGN** beträgt $59.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, während bei **DMAN** dieser Wert über $72.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt.^[15] Im Folgenden wird die Bestimmung von ΔH^\ddagger des Proton-Selbstaustausches von **DIAN** präsentiert. ΔH^\ddagger des Protonenselbstaustausches kann über das Linienformanalyse-Programm für die Simulation und Iteration in der dynamischen NMR-Spektroskopie *Win-DYNA 32* von *T. Lenzen, G. Ilägele* und *Bruker Analytik GmbH* bestimmt werden.^[72] Zunächst werden die ¹H-NMR-Spektren über einen möglichst großen Temperaturbereich aufgenommen. Dabei ist darauf zu

achten, dass die tiefste Temperatur so gewählt wird, dass alle Signale grundliniengetreunt erscheinen. Die chemischen Verschiebungen der getrennten Signale werden in das *Win-Dyna 32*-Programm eingelesen. Anschließend werden die Spektren für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten k berechnet und mit den gemessenen Spektren verglichen. Die dabei erhaltenen k - und T -Werte werden in die *Eyring*-Gleichung eingesetzt und daraus die Aktivierungsbarriere ΔH^\ddagger des Protonen-Selbstaustausches von **DIAN** errechnet (s. Gleichung 2.3).

Zur Durchführung der Experimentes wurden äquivalente Mengen von **DIAN** und **DIAN-H** wurden in CD_3CN gelöst. Die 500 MHz- ^1H -NMR-Spektren im Temperaturbereich von 233 K bis 333 K zeigen einen Koaleszenzpunkt der unterscheidbaren Signale der Methylprotonen von **DIAN** und **DIAN-H** bei 283 K.

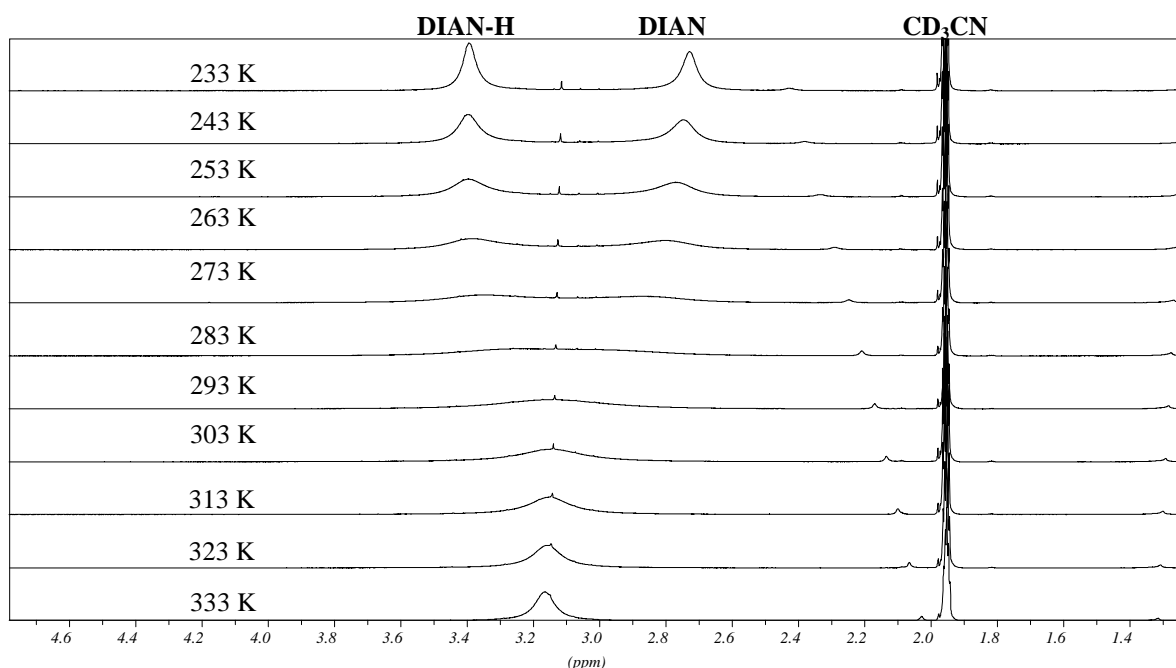


Abbildung 2.23: Dynamisches ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_3CN) von DIAN und dessen konjugierter Säure.

Mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung kann die Aktivierungsbarriere ΔH^\ddagger des Protonenselbstaustausches berechnet werden. Die Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ liefert eine Gerade mit der allgemeinen Gleichung (2.3).

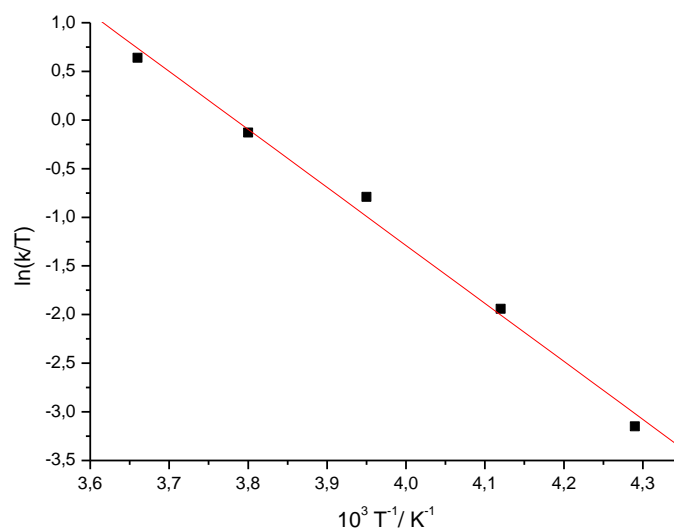


Abbildung 2.24: Eyring-Plot für die Protonenselbstaustausch-Reaktion von DIAN und [DIAN-H]PF₆ (¹H-NMR-Spektroskopie, 500 MHz, CD₃CN).

$$y = -m \cdot x + b, \text{ wobei } x = 1/T, y = \ln(k/T), m = -\Delta H^\ddagger / R. \quad (2.3)$$

$$y = -5.96 \cdot x + 22.57 \text{ (s. Abbildung 2.24)} \quad (2.4)$$

ΔH^\ddagger kann aus der Steigung m errechnet werden.

$$\Delta H^\ddagger = -m \cdot R = -(-5.96 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1} \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}) = 49.6 (\pm 0.2)^{[73]} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.5)$$

Dieser Wert zeigt, dass **DIAN** eine höhere kinetische Aktivität als **TMGN** besitzt.

2.1.10.2 Bestimmung des pK_{BH^+} -Werts von DIAN mit der Vergleichsbasis TMGN

In der vorliegenden Arbeit wurde der pK_{BH^+} -Wert von **DIAN** mit Hilfe der NMR-Titrationsmethode über das Protolysegleichgewicht mit **TMGN** als Referenzbasis ($pK_{\text{BH}^+} = 25.05$ in Acetonitril)^[15] bestimmt.

DIAN und **[DIAN-H]PF₆** wurden in einer Vierkomponentenreaktion mit **TMGN** und **TMGN-H⁺** in Acetonitril-*d*₃ umgesetzt (s. Kapitel 4.1.6.3). Anschließend wurden die Gleichgewichtskonzentrationen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (500 MHz) bei 230 K bestimmt. Abbildung 2.25 bis Abbildung 2.28 zeigen die ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, 230 K, CD₃CN) der vier Komponenten, die bei der Protonenaustauschreaktion beteiligt sind.

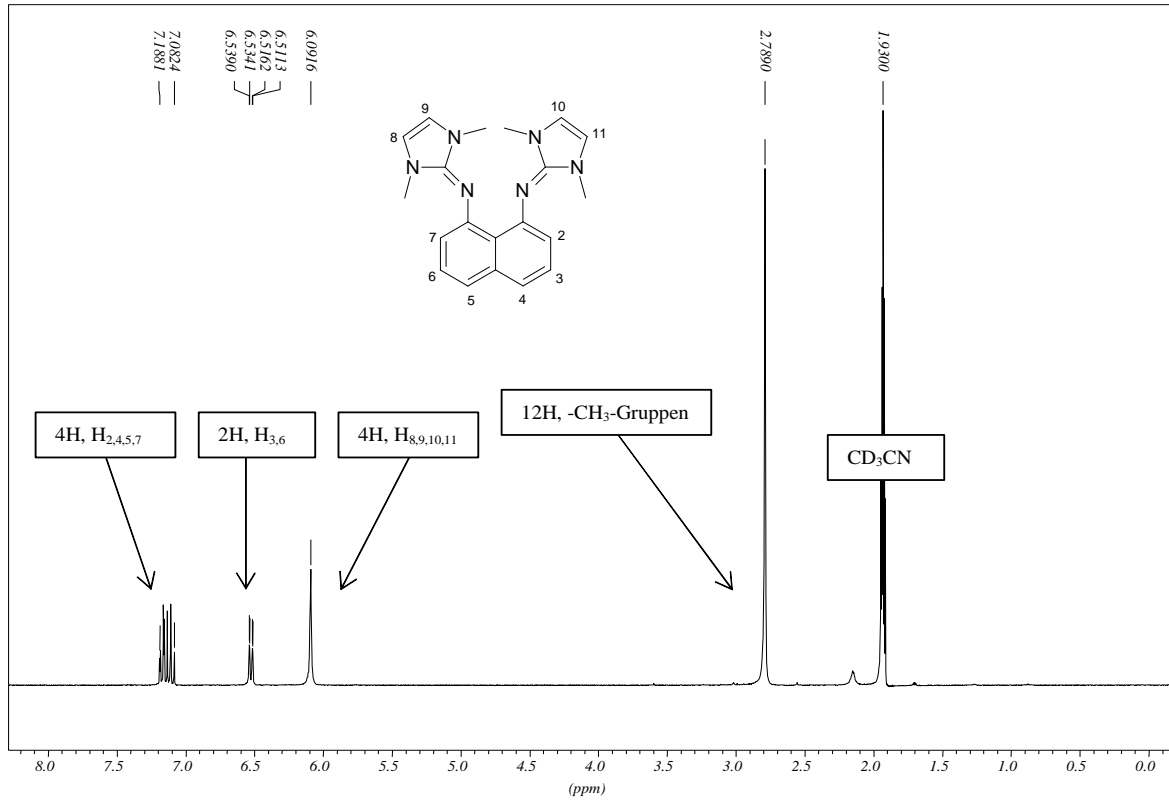


Abbildung 2.25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von DIAN (500 MHz, CD_3CN , 230 K).

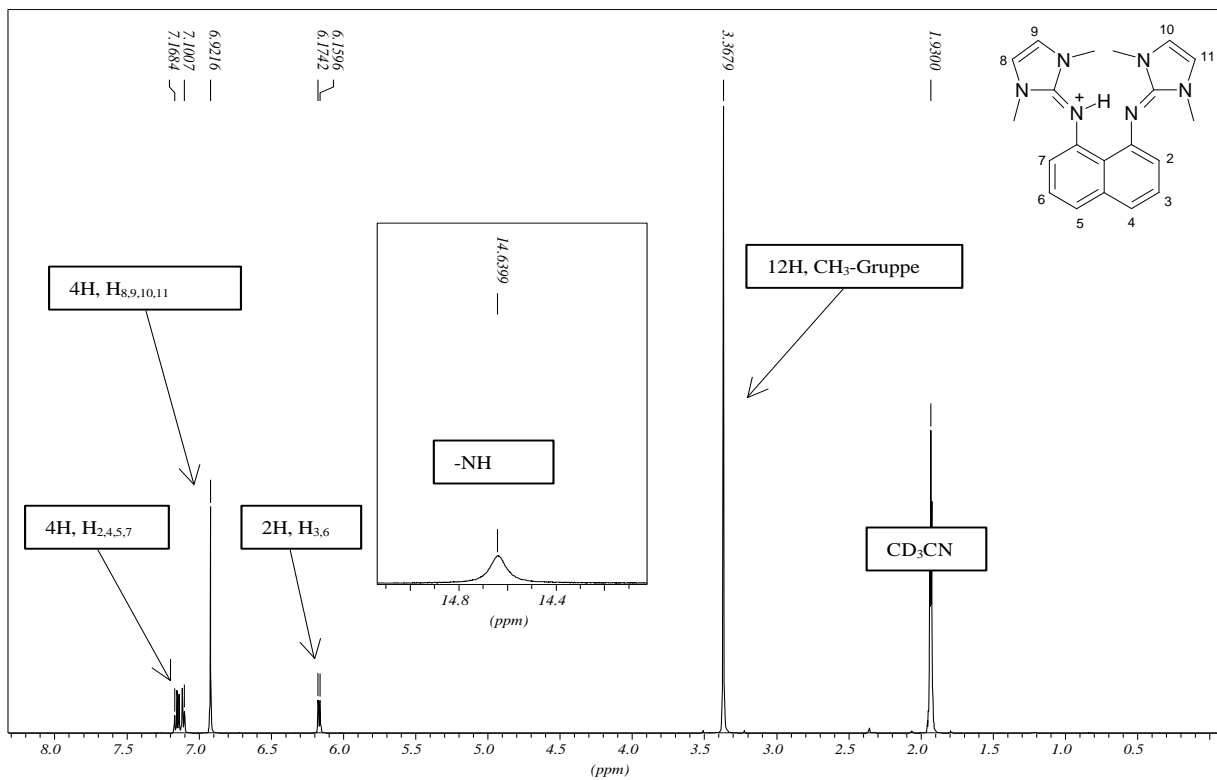


Abbildung 2.26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{DIAN-H}]\text{PF}_6$ (500 MHz, CD_3CN , 230 K).

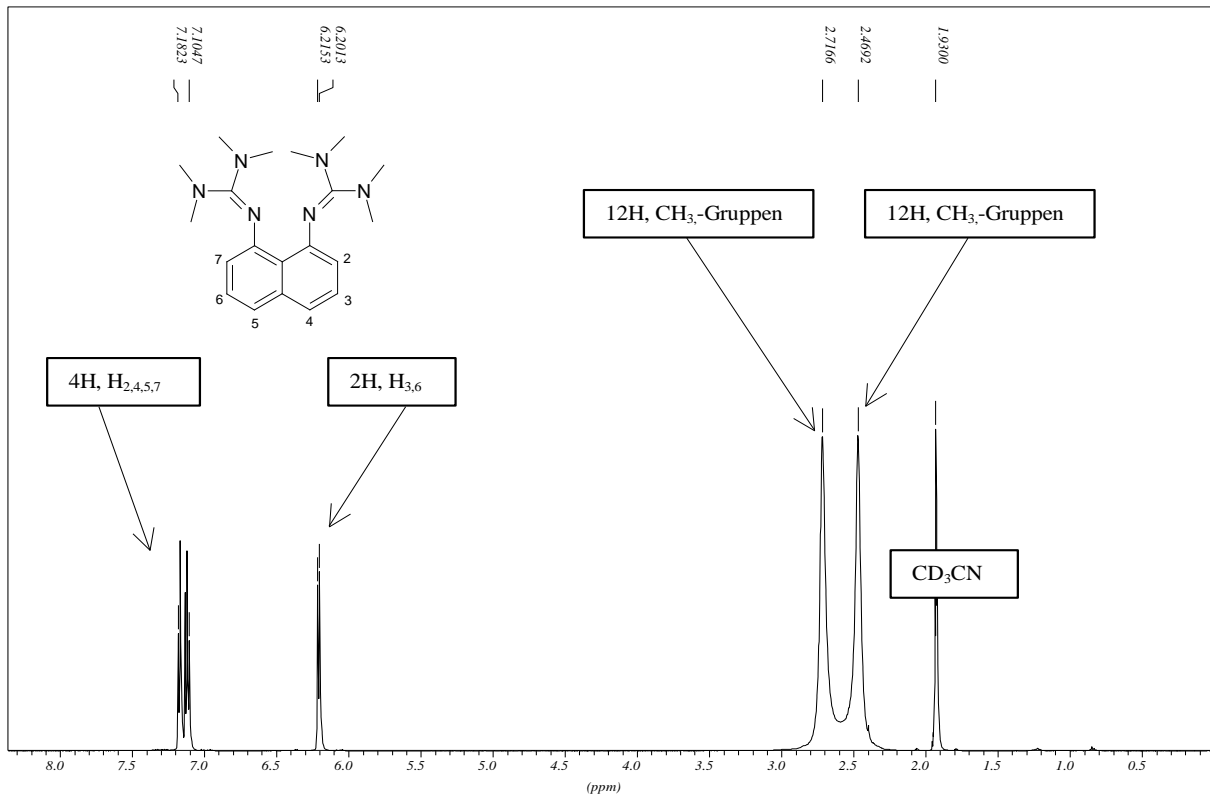


Abbildung 2.27: ^1H -NMR-Spektrum von TMGN (500 MHz, CD_3CN , 230 K).

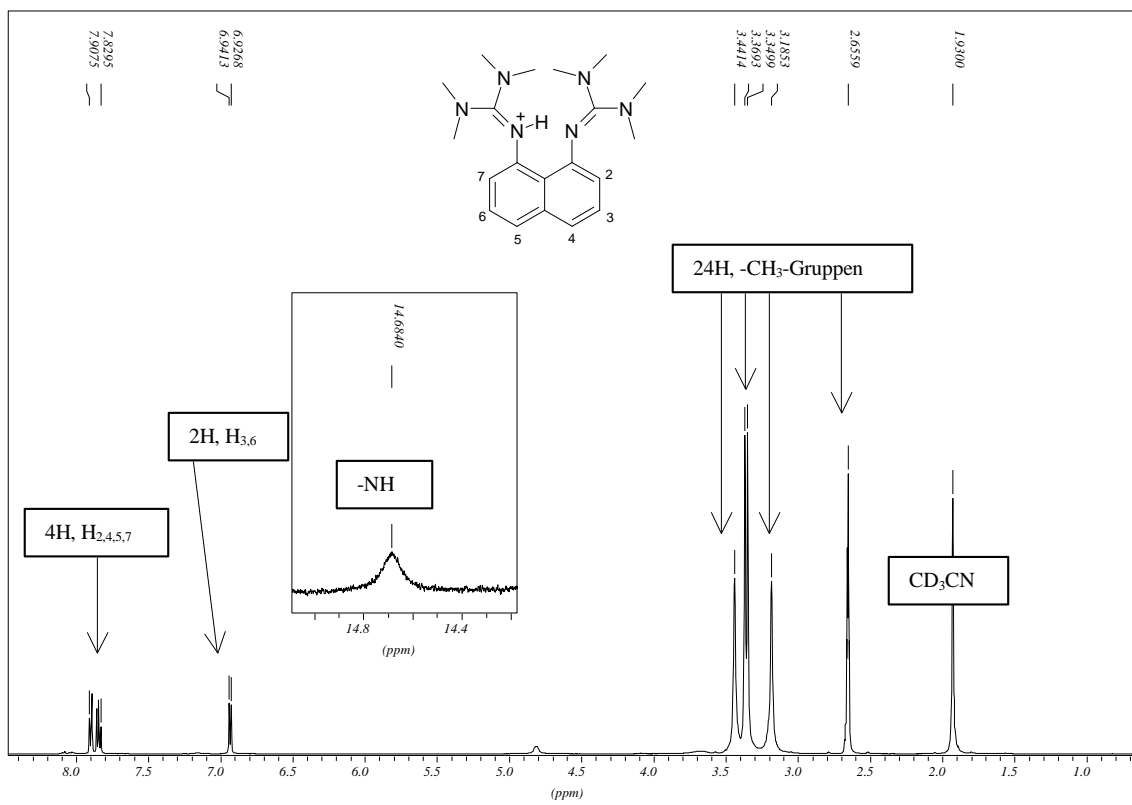


Abbildung 2.28: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{TMGN-H}]\text{PF}_6$ (500 MHz, CD_3CN , 230 K).

Anschließend wurden jeweils äquivalente Mengen aller vier Komponenten, deren Einwaagen in Kapitel 4.1.6.3 aufgelistet sind, in einem NMR-Röhrchen mit Teflonspindelschraubverschluss zusammengegeben. Dann wurde die Vierkomponentenprobe ^1H -NMR-spektroskopisch (500 MHz) bei 230 K in CD_3CN untersucht. In Abbildung 2.29 ist das Übersichtsspektrum aufgeführt.

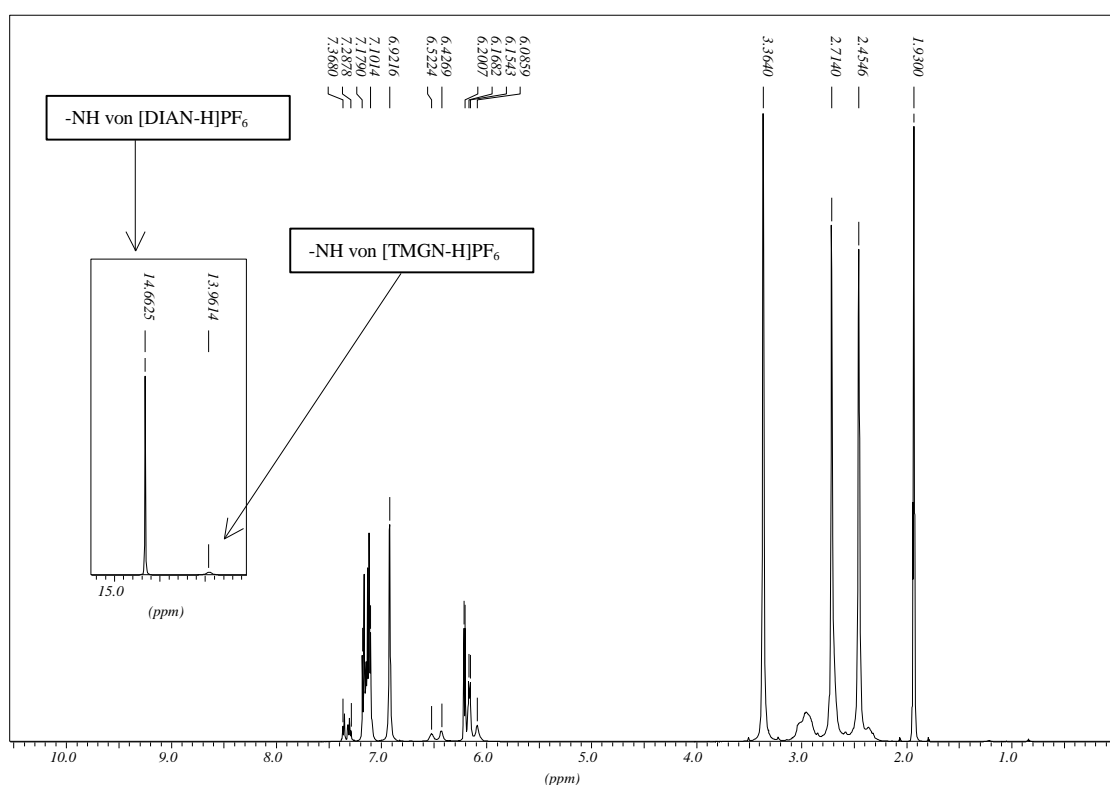


Abbildung 2.29: Übersicht- ^1H -NMR-Spektrum der Vierkomponentenmischung TMGN, TMGN-H^+ , DIAN, DIAN-H^+ (500 MHz, 230 K, CD_3CN).

Der Übersichtlichkeit halber sind alle relevanten chemischen Verschiebungen aus Abbildung 2.29 in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 2.7: Chemische Verschiebungen der einzelnen Komponenten der Protonenaustauschreaktion zur pK_{BH^+} -Bestimmung von DIAN.

δ [ppm]	Proton	Verbindung	δ [ppm]	Proton	Verbindung
14.66	-NH	[DIAN-H]PF ₆	6.20-6.08	H _{3,6}	TMGN
13.96	-NH	[TMGN-H]PF ₆	6.20-6.08	H _{3,6}	[DIAN-H]PF ₆
7.37-7.28	H _{2,4,5,7}	[TMGN-H]PF ₆	3.36	H _{8,9,10,11}	DIAN
		DIAN	3.04-2.86	-CH ₃	[DIAN-H]PF ₆
7.18-7.10	H _{2,4,5,7}	TMGN	3.04-2.86	-CH ₃	[TMGN-H]PF ₆
		[DIAN-H]PF ₆	2.71	-CH ₃	TMGN
6.92	H _{8,9,10,11}	[DIAN-H]PF ₆	2.71	-CH ₃	DIAN
6.52	H _{3,6}	DIAN	2.45	-CH ₃	TMGN
6.43	H _{3,6}	[TMGN-H]PF ₆	2.36	-CH ₃	[TMGN-H]PF ₆

In Abbildung 2.30 ist der Hochfeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums der Protonenselbstaustausch-Reaktion (Abbildung 2.29) dargestellt. Die Zuordnung der Signale für diesen Bereich ist ebenfalls in **Tabelle 2.7** aufgelistet. Die Signale für die pK_{BH^+} -Wert-Berechnung des Säure-Base-Paars müssen für eine genaue Integration ohne Überlappung mit anderen Peaks eindeutig voneinander getrennt sein. Aus Abbildung 2.30 geht hervor, dass im Hochfeldbereich des Spektrums keine geeigneten Signale mit Grundlinientrennung vorhanden sind.

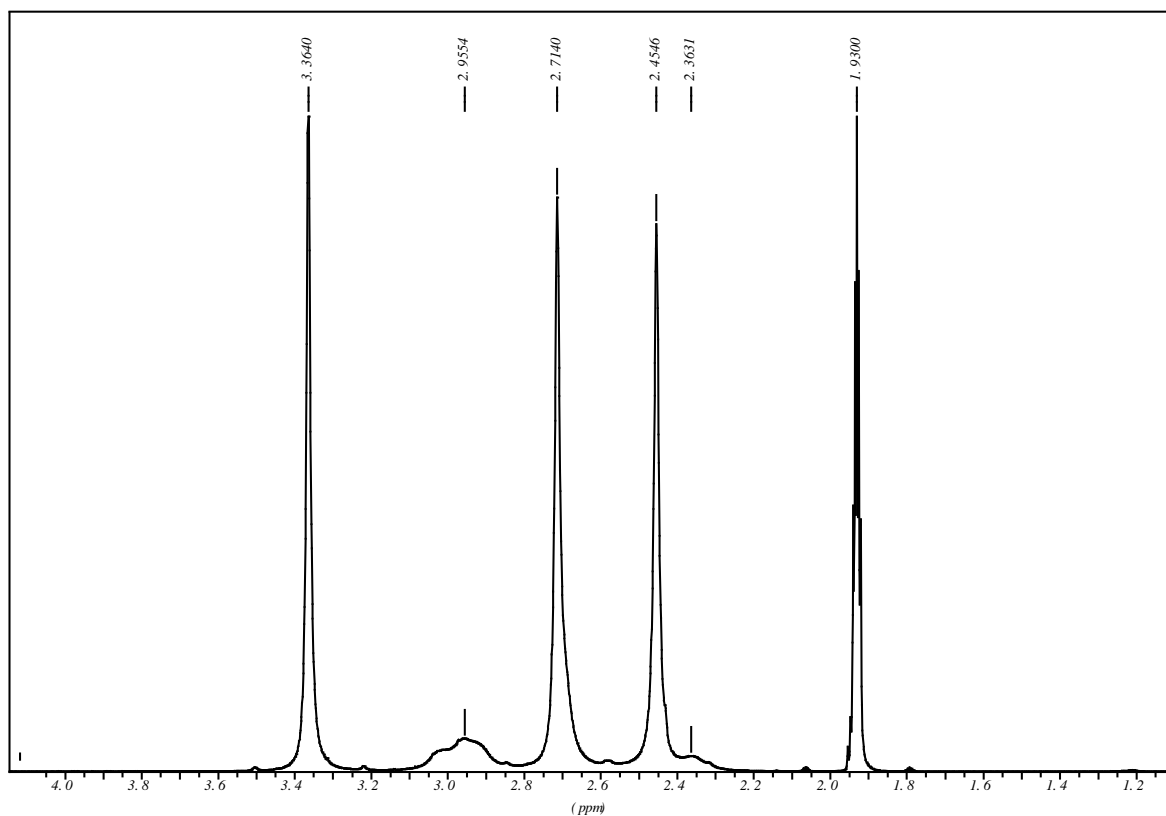


Abbildung 2.30: Hochfeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums der Protonenaustauschreaktion.

In Abbildung 2.31 ist der Tieffeldbereich des Spektrums dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die zwei Signalgruppen im aromatischen Bereich für die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses $c(\text{TMGN-H}^+)$ zu $c(\text{DIAN-H}^+)$ und somit zur pK_{BH^+} -Wert-Berechnung geeignet sind.

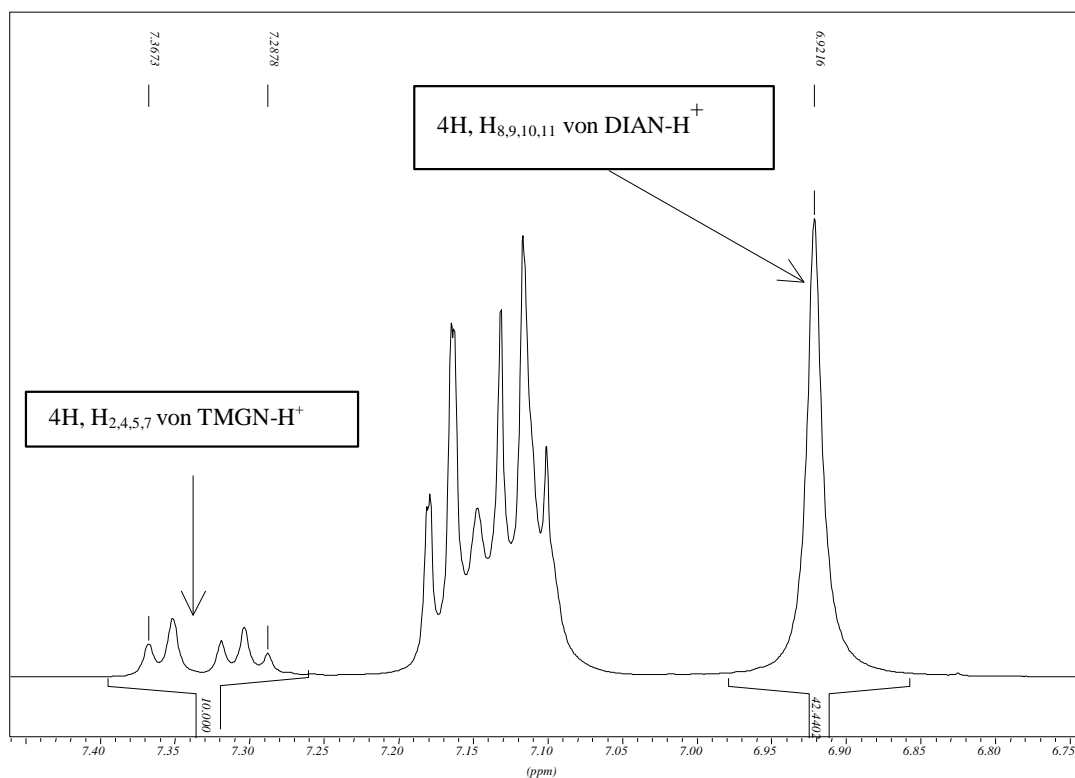


Abbildung 2.31: Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Vierkomponentensystems.

Folgende zwei Signale des $[\text{TMGN-H}]^+ / [\text{DIAN-H}]^+$ -Paares wurden für die Auswertung herangezogen:

- δ [ppm]= 7.37-7.29 (m, 4H; $\text{H}_{2,4,5,7}$ Naphthalinrest) von $[\text{TMGN-H}]^+$
- δ [ppm]= 6.92 (s, 4H; $\text{H}_{8,9,10,11}$ Imidazol-Rest) von $[\text{DIAN-H}]^+$

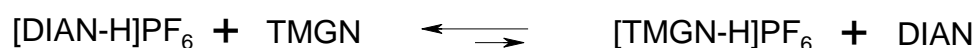
Die beiden ausgesuchten Signale stehen im Verhältnis von 10 zu 42.45 zueinander. Die Peakflächen der ausgesuchten Signale entsprechen jeweils vier Protonen. Zur Berechnung der Basenstärke von **DIAN** (pK_{BH^+} -Wert) wird jedoch das Intensitätsverhältnis der ausgewählten Signale pro Proton benötigt, was hier einem Verhältnis vom 2.5 zu 10.61 entspricht (s. Tabelle 2.8). Die Berechnung der Basenstärke von **DIAN** (pK_{BH^+} -Wert) wurde gemäß den Gleichungen (1.1)-(1.5) (vgl. Kapitel 1.1.2) durchgeführt. Der Rechenweg ist in Kapitel 4.1.6.3 aufgeführt. Das Ergebnis der Berechnung des pK_{BH^+} -Wertes ist Tabelle 2.8 zu entnehmen.

Tabelle 2.8: Berechnung des pK_{BH^+} -Wertes von DIAN.

Vierkomponenten-system	M [g/mol]	m ^{d)} [mg]	n [μmol]	Intensität ^{a)} [pro Proton]	x ^{b)} [μmol]	K ^{c)}	lg K	pK_{BH^+} -Wert
[DIAN-H]PF ₆	492.41	4.063	8.25	10.61	-5.3	0.053	-1.3	26.4
[TMGN-H]PF ₆	500.47	4.260	8.51	2.5				

^{a)}I: Intensität (Integral) des Signals normiert auf **ein** Proton. ^{b)}x: Nach dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts umgewandelte Stoffmenge. ^{c)}K: Gleichgewichtskonstante des Säure-Base-Gleichgewichts. ^{d)}m: eingewogene Menge.

Folgende Gleichgewichtsreaktion wurde betrachtet:



Die Gleichgewichtskonstante K beträgt 0.053. Dieser Wert zeigt, dass das Gleichgewicht weit auf der Seite der protonierten Form von **DIAN** liegt. Das bedeutet, dass der pK_{BH^+} -Wert von **DIAN** größer ist als der von TMGN. Gemäß Gleichung (1.5) hat **DIAN** in Acetonitril einen pK_{BH^+} -Wert von 26.4 (± 0.2).^[74] Dieser Wert stimmt gut mit dem berechneten pK_{BH^+} -Wert von 25.80^[17] überein.

2.2 Sulfoximin-Protonenschwamm (*S,S*)-MPSIN (4)

Die Darstellung eines Sulfoximin-Protonenschwamms folgt nicht derselben Syntheseroute wie im Falle der Guanidin-Protonenschwämme. Um solch einen Protonenschwamm zu erhalten, haben *Bolm et al.*^[34] eine kupfervermittelte C-N-Kreuzkupplungsreaktion mit 1,8-Di(bromo)naphthalin und (*S*)-*S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximin in einem Schritt durchgeführt. Die Synthese wurde von *Marianne Steurer* in der Gruppe um *Bolm* optimiert (s. Kapitel 4.2).^[75]

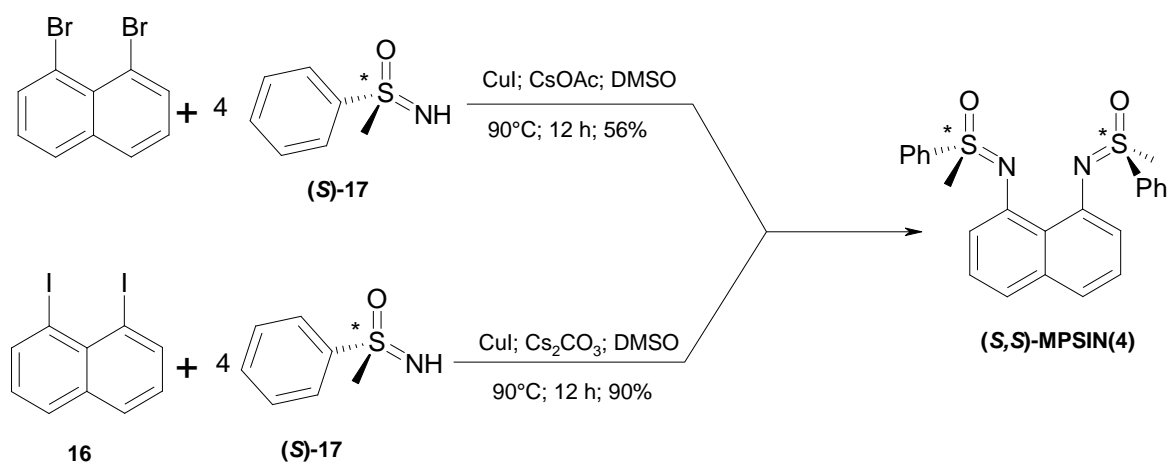


Abbildung 2.32: Darstellung des chiralen Protonenschwammes (*S,S*)-MPSIN.

Die erste moderne Kreuzkupplungsreaktion ist die *Stephens-Castro-Kupplung*.^[76] Bei dieser Kupplung werden Aryl- oder Alkenylhalogenide mit Kupferacetylenen gekuppelt. Dann folgte die *Kumada-Kupplung*.^[77] Bei dieser Kupplung können Alkenylbromide oder -iodide sowie Aryltriflate, -bromide oder -iodide mit Grignardverbindungen Substitutionsreaktionen eingehen, sobald katalytische Mengen eines Ni(0)-Komplexes anwesend sind. Hierbei ist die katalytisch wirksame Spezies zwar ein Ni(0)-Komplex, aber es wird häufig von leichter handhabbaren Ni(II)-Katalysatorvorstufen Gebrauch gemacht. Die Ni(II)-Komplexe werden *in situ* von dem Metallorganyl zur Ni(0)-Spezies reduziert. Einer der wichtigsten Meilensteine der modernen Kreuzkupplungsreaktionen ist die *Negishi-Kupplung*.^[78] Bei dieser Kupplung werden Alkynyl-, Aryl-, Alkenyl- oder Alkylzinkiodide, -bromide oder -chloride in Anwesenheit katalytischer Mengen $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ mit Aryltriflaten (-bromiden, -iodiden) gekuppelt. Neben den oben genannten Reaktionen sind wichtige Vertreter der Kreuzkupplungsreaktionen auch die *Stille*-^[79] und *Suzuki-Kupplungen*.^[7]

Neben *Stephens-Castro-Kupplungsreaktionen* sind die wichtigsten kupferkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen die *Glaser-Kupplung*,^[80] *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung*^[7] und die

Ullmann-Kupplung.^[7] Als klassische *Ullmann-Synthese* wird die kupfervermittelte Kupplung von Arylhalogeniden zu Biarylen bezeichnet. Neuere Arbeiten zeigen,^[81a-i] dass durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (Base, Liganden) die Reaktivität der beteiligten Reagenzien erhöht werden kann und so durch die Vielfalt der einsetzbaren Edukte eine breite Anwendbarkeit ermöglicht wird. Die Darstellung von (*S,S*)-**MPSIN** erfolgt mittels einer modifizierten *Ullmann-Kupplung*, die eine kupfervermittelte Kupplung eines Arylhalogenids mit einem Nukleophil darstellt, wobei das Halogenatom durch das jeweilige Nukleophil substituiert wird. Die Reaktion erfolgt vermutlich durch katalysierte Transformation einer Kupfer(I)-Spezies, die meist in Form der äquivalenten Menge von CuI hinzugegeben oder *in situ* aus Cu(0) gebildet wird, sowie in Gegenwart einer Base wie z.B. Cäsiumcarbonat oder Kaliumphosphat. Der Reaktionszyklus verläuft über die Bildung eines Aryl-Kupfer-Intermediats.^[7]

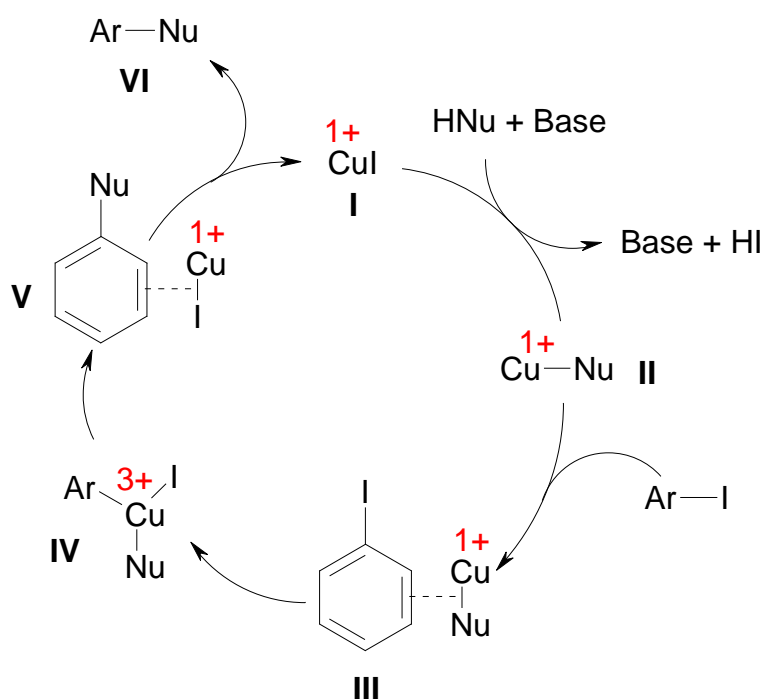


Abbildung 2.33: Reaktionszyklus der *Ullmann-Kupplung*.^[7]

Im ersten Schritt wird Kupferiodid mit **HNu** in Gegenwart einer Base zu der reaktiven Kupfer(I)-Spezies **II** umgesetzt. Durch oxidative Addition des Aryliodids an die Spezies **II** wird eine Kupfer(III)-Spezies **IV** gebildet. In diesem Schritt tritt zunächst das Aryliodid als Zwei-Elektronen- π -Donor in die Koordinationssphäre der Kupfer(I)-Spezies **II** ein und bildet einen π -Komplex **III**. Das Kupfer(I)-Kation dieser reaktiven Zwischenstufe inseriert in die C_{sp^2} -Iod-Bindung des Aryliodids. Somit entsteht eine Cu(III)-Spezies **IV**. Anschließend erfolgen eine Bindungsknüpfung zwischen dem Aryl-Kohlenstoffatom und dem Nukleophil

und eine reduktive Eliminierung. Als Reaktionsprodukt entsteht erneut ein koordinativ ungesättigter π -Komplex einer Kupfer(I)-Spezies **V**. Darauf erfolgt die Dissoziation des π -gebundenen Liganden **VI**, wodurch das Kupplungsprodukt und Kupferiodid als regenerierter Katalysator erhalten werden.

2.2.1 Darstellung von 1,8-Bis-((*S,S*)-methyl-*S*-phenylsulfoximino)naphthalin, (*S,S*)-MPSIN

Aus Abbildung 2.32 geht hervor, dass für die Darstellung des (*S,S*)-MPSIN als Ausgangssubstanzen 1,8-Diiodonaphthalin **16**^[82] und (*S,S*)-Methyl-*S*-phenylsulfoximin **17**^[83] verwendet werden.

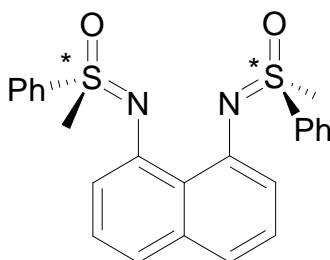
Das racemische Gemisch des Sulfoximins wird durch die oxidative Umsetzung von Methylphenylsulfoxid mit Natriumazid im sauren Medium erhalten. Die Racematspaltung des *rac-S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximins kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. In der Literatur wird beschrieben, dass das Racemat mit 0.6 Äquivalenten (+)-Camphersulfonsäure ohne Kristallisationsverfahren gespalten werden kann und die beiden Enantiomere isoliert werden können ((*R*)-*S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximin $\geq 99\%$ *ee*, 80% Ausbeute; (*S*)-*S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximin 97-99% *ee*, 74% Ausbeute).^[84] Alternativ können die Enantiomere von *rac-S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximin mittels präparativer HPLC getrennt werden.^[83] Nach der Racematspaltung wurde das (*S,S*)-Methyl-*S*-phenylsulfoximin von *Bolm et al.* für die Synthese des Sulfoximin-Protonenschwammes eingesetzt.

Die Darstellung von (*S,S*)-MPSIN **4** (s. Abbildung 2.32) erfolgt, indem in einem Schlenkrohr ein Äquivalent **16**, vier Äquivalente (*S*)-**17**, acht Äquivalente Cs₂CO₃ und zwei Äquivalente CuI in entgastem, trockenem DMSO vorgelegt werden und bei 90 °C über Nacht unter Rühren erhitzt werden. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wird das Produkt als brauner Feststoff in 90%iger Ausbeute isoliert (s. Kapitel 4.2.3).^[75] Es galt im Rahmen dieser Arbeit die Basizitätseigenschaften von MPSIN zu untersuchen und zu diskutieren. Wie die Guanidin-Protonenschwämme besitzt MPSIN eine Naphthalineinheit als aromatisches Rückgrat mit sp²-Stickstoffatomen in der 1- und 8-Position.

Die vollständige Charakterisierung inklusiv der spektroskopischen Eigenschaften von (*S,S*)-MPSIN wird im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt. Desweiteren werden die kinetische Basizität (Protonenaustauschreaktionen) sowie die thermodynamische Basizität untersucht und diskutiert. Darüber hinaus wird über die chemischen Eigenschaften von (*S,S*)-MPSIN, wie z.B. die Hydrolyse und Nukleophilie, berichtet.

2.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen an (*S,S*)-MPSIN

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums (CD_3CN , 300 MHz, 25 °C) von (*S,S*)-MPSIN zeigt, dass die zwei Methylgruppen ein Singulett bei 3.35 ppm ergeben. Auch bei 200 K (400 MHz, CD_2Cl_2) wird nur ein Signal für die Methylprotonen beobachtet. Dieser Befund zeigt, dass ausschließlich die *S,S*-Konfiguration des Sulfoximins vorliegt, sodass ausgeschlossen werden kann, dass ein Diastereomerenmisch vorliegt.



(*S,S*)-MPSIN (4)

Abbildung 2.34: Enantiomerenreines (*S,S*)-MPSIN.

Die fünf Wasserstoffatome der Phenylreste ergeben zwei Signalsätze im Verhältnis zwei zu drei. Die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome ergeben ein Dublett bei 8.20 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 7.3 Hz. Die *meta*- und *para*-ständigen Protonen erscheinen als Multipllett zwischen 7.54 und 7.42 ppm. Die sechs Wasserstoffatome des Naphthalinsystems ergeben im aromatischen Bereich ein Multipllett zwischen 7.17 und 7.10 ppm, in dem die Protonen 2, 4, 5, 7 beobachtet werden, und ein *pseudo*-Triplet bei 6.99 ppm, in dem die Protonen 3 und 6 im Verhältnis zwei zu eins beobachtet werden, wobei die Kopplungskonstanten 7.7 Hz und 7.8 Hz betragen. Das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.35 dargestellt.

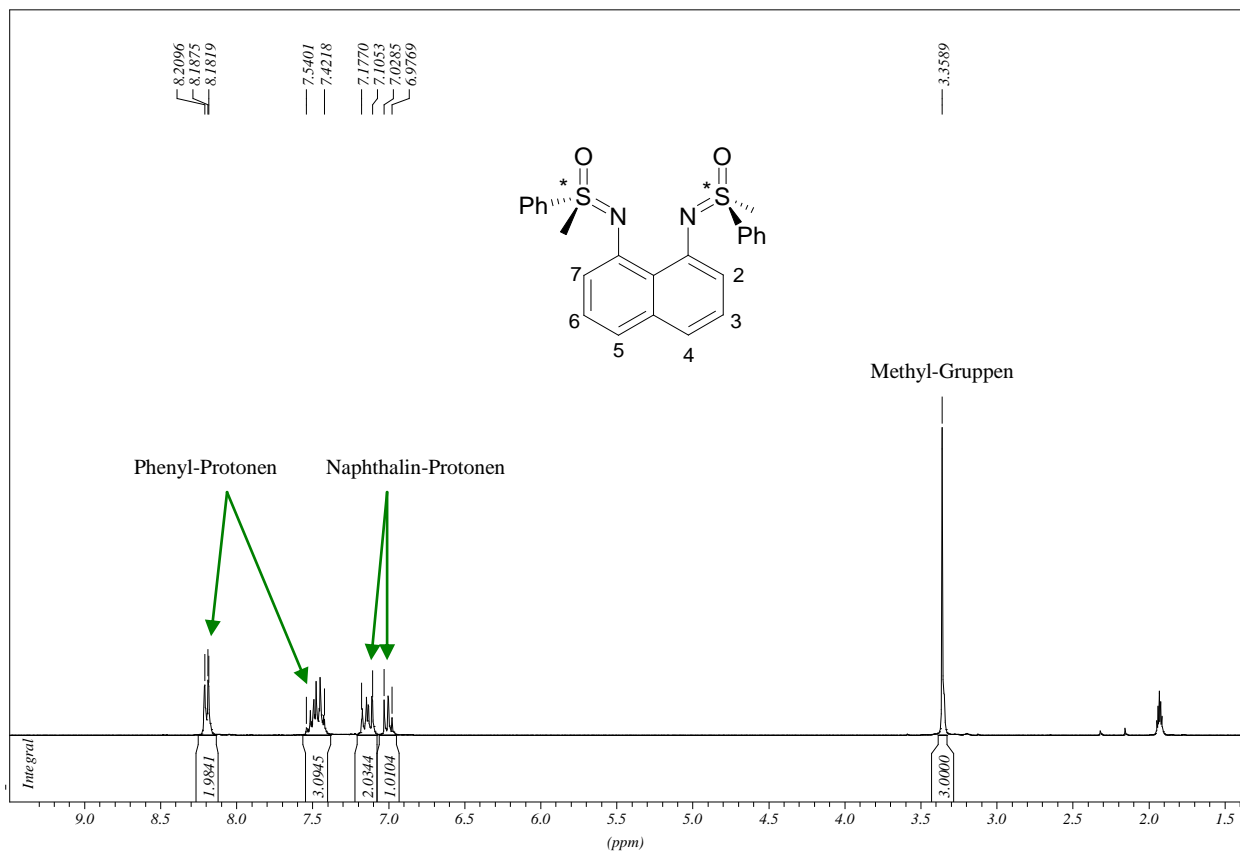


Abbildung 2.35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (*S,S*)-MPSIN (300 MHz, CD_3CN , 298 K).

2.2.3 Molekülstruktur von (*S,S*)-MPSIN

Im Folgenden wird die Kristallstruktur von (*S,S*)-MPSIN diskutiert. Dabei wird der Beitrag der strukturellen Eigenschaften von (*S,S*)-MPSIN zur Basizität diskutiert und Vergleiche mit Guanidin-Protonenschwämmen wie **DIAN** angestellt. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von (*S,S*)-MPSIN wurden aus Acetonitril bei -30 °C erhalten. Die entsprechenden Datensätze sind im Anhang zu finden. Die Molekülstruktur von (*S,S*)-MPSIN ist in Abbildung 2.36 dargestellt, ausgewählte Strukturdaten können Tabelle 2.9 entnommen werden.

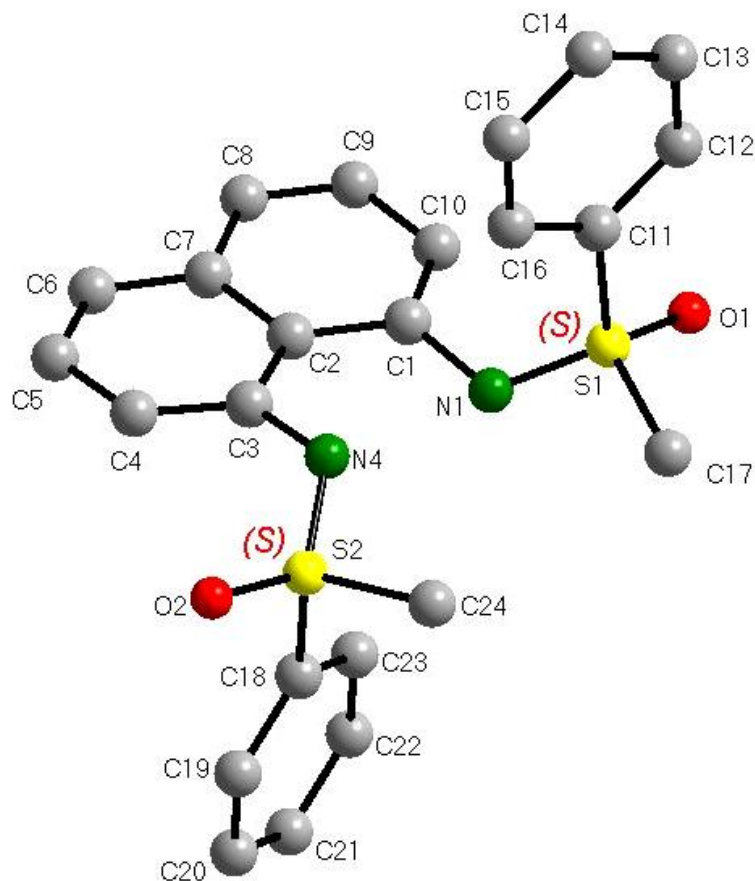


Abbildung 2.36: Molekülstruktur von (S,S)-MPSIN.

Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, dass das Molekülgerüst von (S,S)-MPSIN annähernd C_2 -Symmetrie besitzt. Die Atome N1 und N4 sowie die Atome S1 und S2 weichen um 8.0° und 6.8° bzw. 34.9° und 36.7° in entgegengesetzten Richtungen von der mittleren Ebene des Naphthalins ab (*anti*-Konformation). Dies ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen S=O-Gruppen der Atome S1- und S2-Atome und den sp^2 -Hybridorbitalen der Atome N1 und N4. Die Atome S1 und S2 besitzen eine verzerrt tetraedrische Umgebung (s. Abbildung 2.37). Dabei betragen die Abstände S1-N1 152.4 pm bzw. S2-N4 152.0 pm, S1-O1 144.7 pm bzw. S2-O2 145.4 pm, S1-C17 175.9 pm bzw. S2-C24 176.7 pm und S1-C11 178.8 pm bzw. 178.8 pm.

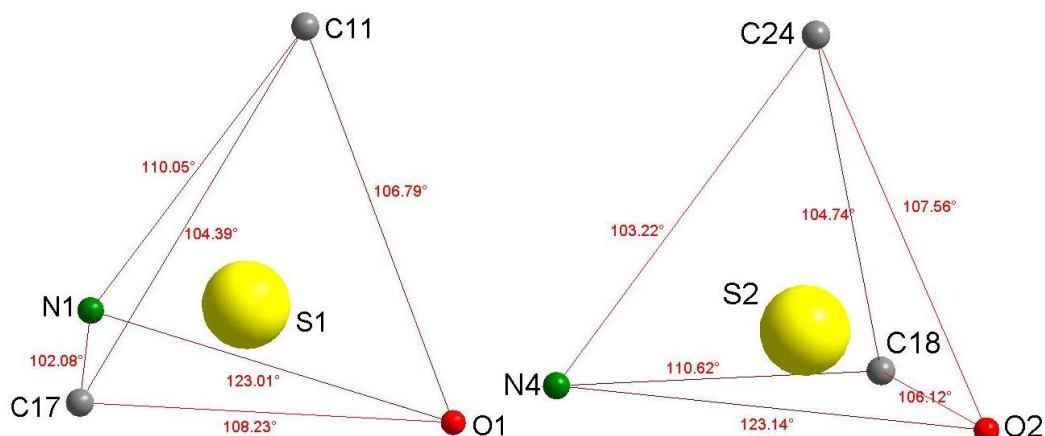


Abbildung 2.37: Verzerrt tetraedrische Umgebung der Atome S1 und S2 in (S,S)-MPSIN.

Eine charakteristische strukturelle Eigenschaft von Protonenschwämmen ist die sterische Überladung am Basizitätszentrum. Diese Eigenschaft drückt sich u.a. im C1-C2-C3-Winkel aus, der im Idealfall 120° beträgt. Ist er größer als 120° , so tritt eine Verzerrung des Naphthalinrings auf. Im Falle des (S,S)-MPSIN beträgt dieser Wert 125.8° . Daraus kann geschlossen werden, dass die sterische Überladung am Basizitätszentrum ähnlich stark ist wie bei DIAN oder TMGN. Die Verzerrung des Naphthalinrings im Falle des (S,S)-MPSIN kann durch die Betrachtung der Torsionswinkel C1-C2-C7-C6 von 176.1° und C3-C2-C7-C8 von 174.4° innerhalb des Naphthalinsystems beschrieben werden. Diese Werte zeigen, dass das Naphthalinsystem in (S,S)-MPSIN zwar eine höhere Planarität als in TMGN (173.0°) besitzt,^[15] aber verglichen mit DIAN (179.9°) oder DMEGN (179.4°) verdrillter ist.^[17] Um diese Feststellung zu bekräftigen, können weitere Torsionswinkel wie N1-C1-C2-C7 und N4-C3-C2-C7 betrachtet werden. Dabei weicht die N1-C1-Bindung um 8.0° von der mittleren Ebene des Naphthalinsystems ab, während die N4-C3-Bindung in entgegengesetzter Richtung um 6.2° abweicht. Diese Abweichung wird durch die Wechselwirkung zwischen den beiden p-Orbitalen von N1 und N4 verursacht, die eine Verdrillung des Naphthalinsystems hervorruft.

Die Konformation der Sulfoxo-Reste relativ zur Naphthalinebene wird durch die *syn*-coplanaren Torsionswinkel C4-C3-N4-S2 und C10-C1-N1-S1 beschrieben, die bei (S,S)-MPSIN 39.9° und 39.9° betragen. Wegen ihres sterischen Anspruches und auf Grund der Abstoßung der einsamen Elektronenpaare neigen die Sulfoximino-Reste dazu, eine *anti*-Position relativ zueinander einzunehmen. Diese Tatsache führt dazu, dass eine negativ hyperkonjugative bzw. $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Naphthalinring und der S-N-Doppelbindung nur begrenzt möglich ist. Im Falle von TMGN beträgt der entsprechende *syn*-coplanare Torsionswinkel 55.0° , wodurch die π -Konjugation zwischen dem Naphthalinring

und dem Guanidinrest schlechter als bei **(S,S)-MPSIN** ist.^[15] Dagegen beträgt der entsprechende Torsionswinkel bei **DIAN** durchschnittlich 94.3° und bei **DMEGN** durchschnittlich 77.9°^[17], wodurch eine π -Konjugation ausgeschlossen ist. Die Betrachtung der Torsionswinkel N1-C1-C2-C3 und C1-C2-C3-N4 ergibt Werte von 9.5° und 5.3°. Dies zeigt, dass es zu einer Verdrillung des Naphthalinsystems auf Grund des sterischen Drucks der großen Substituenten in 1- und 8-Position kommt.

Abschließend ist festzustellen, dass es auf der Grundlage von *Alders* Konzept möglich war, mittels der Stoffklasse der Sulfoximine, deren pK_{BH^+} -Werte zwischen 2 bis 4 anzusiedeln sind,^[29] einen Protonenschwamm, **(S,S)-MPSIN**, darzustellen und strukturell zu charakterisieren. Die freie Base **(S,S)-MPSIN** zeigt ähnliche strukturelle Eigenschaften wie **DIAN** oder **TMGN**. Allerdings ist die Frage, in welcher Größenordnung die Basizität von **(S,S)-MPSIN** anzusiedeln ist, noch zu klären.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] von (S,S)-MPSIN.

S1-N1	152.4(3)	C5-C6	134.3(4)	C1-C2-C3-N4	5.3(3)
S2-N4	152.02(18)	C7-C6	140.7(38)	C1-C2-C7-C6	176.1(2)
S1-C17	175.9(3)	C2-C7	144.4(31)	C3-C2-C7-C8	174.4(2)
S2-C24	176.7(3)	C8-C7	141.7(4)	N1-C1-C2-C7	172.0(2)
S1-O1	144.7(2)	C8-C9	134.24(4)	N4-C3-C2-C7	173.2(2)
S2-O2	145.4(2)	C9-C10	140.6(4)	S1-N1-C1-10	39.9(3)
S1-C11	178.8(2)	C1-C10	137.9(4)	S2-N4-C3-C4	143.3(2)
C18-S2	178.8(2)	C1...C3	256.2(3)	S1-N1-C1-C2	145.1(2)
N1-C1	142.4(3)	N1...N4	270.2(2)	S2-C18-C23-C22	179.7(2)
N4-C3	142.2(3)	N1-H2A	---	C18-C23-C22-C21	0.4(4)
C2-C1	144.1(3)	H2A...N4	---	C11-C12-C13-C14	0.4(4)
C2-C3	143.7(3)	C1-C2-C3	125.8(9)	S1-C11-C12-C13	176.3(2)
C3-C4	138.1(3)	C8-C7-C6	120.1(2)	$\Sigma^\circ N1$	---
C4-C5	140.6(7)	N1-C1-C2-C3	9.5(3)		

2.2.4 Protonierungsreaktionen von (S,S)-MPSIN

Die Protonierung von **(S,S)-MPSIN** erwies sich zunächst als problematischer als erwartet. **(S,S)-MPSIN** lässt sich weder bei Raumtemperatur noch bei 60 °C in Acetonitril durch eine äquivalente Menge von NH_4PF_6 protonieren. Die Base **(S,S)-MPSIN** ist offensichtlich

schwächer als Ammoniak. Auch die Umsetzung von **(S,S)-MPSIN** mit *N*-Pentafluorphenyltrifluor-methansulfonamid ergab nicht die gewünschte Protonierung der freien Base **(S,S)-MPSIN**. Es gelang hingegen, die freie Base **(S,S)-MPSIN** mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Lösung, wässriger HPF_6 -Lösung^[75] und Trifluoressigsäure in THF zu protonieren und somit die konjugierte Säure von **(S,S)-MPSIN** zu erhalten. Überraschend an diesem Ergebnis ist, dass die Protonierung der freien Base **(S,S)-MPSIN** mit Trifluormethansulfonsäure nicht selektiv verläuft, obwohl Trifluormethansulfonsäure eine stärkere Säure als Trifluoressigsäure ist. Die Umsetzung von **(S,S)-MPSIN** mit einer starken Säure wie HCl in Et_2O verläuft ebenfalls unselektiv. Im Folgenden wird die Protonierung von **(S,S)-MPSIN** durch eine HBF_4 -Lösung in THF näher betrachtet.

Die freie Base **(S,S)-MPSIN** wurde bei -78°C in THF mit der äquivalenten Menge einer HBF_4 -Lösung in THF ($c = 0.0373 \text{ mol/L}$) versetzt, wobei ein farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute ausfiel.

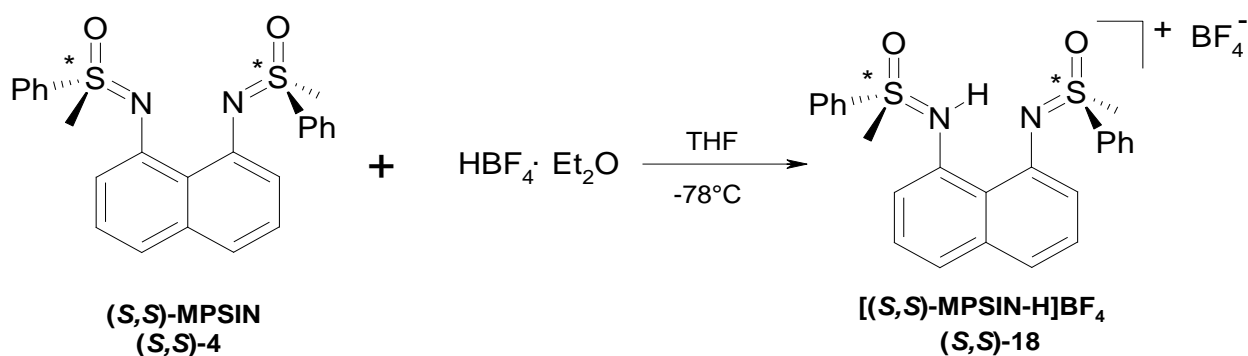


Abbildung 2.38: Konjugierte Säure von **(S,S)-MPSIN**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CD_3CN , 25°C) von **[(S,S)-MPSIN-H]BF₄** zeigt ein breites Singulett bei 16.17 ppm für das N-H-Proton (Abbildung 2.39). Dies entspricht der für das Proton einer IHB innerhalb eines Protonenschwammes erwarteten Tieffeldverschiebung.^[15]

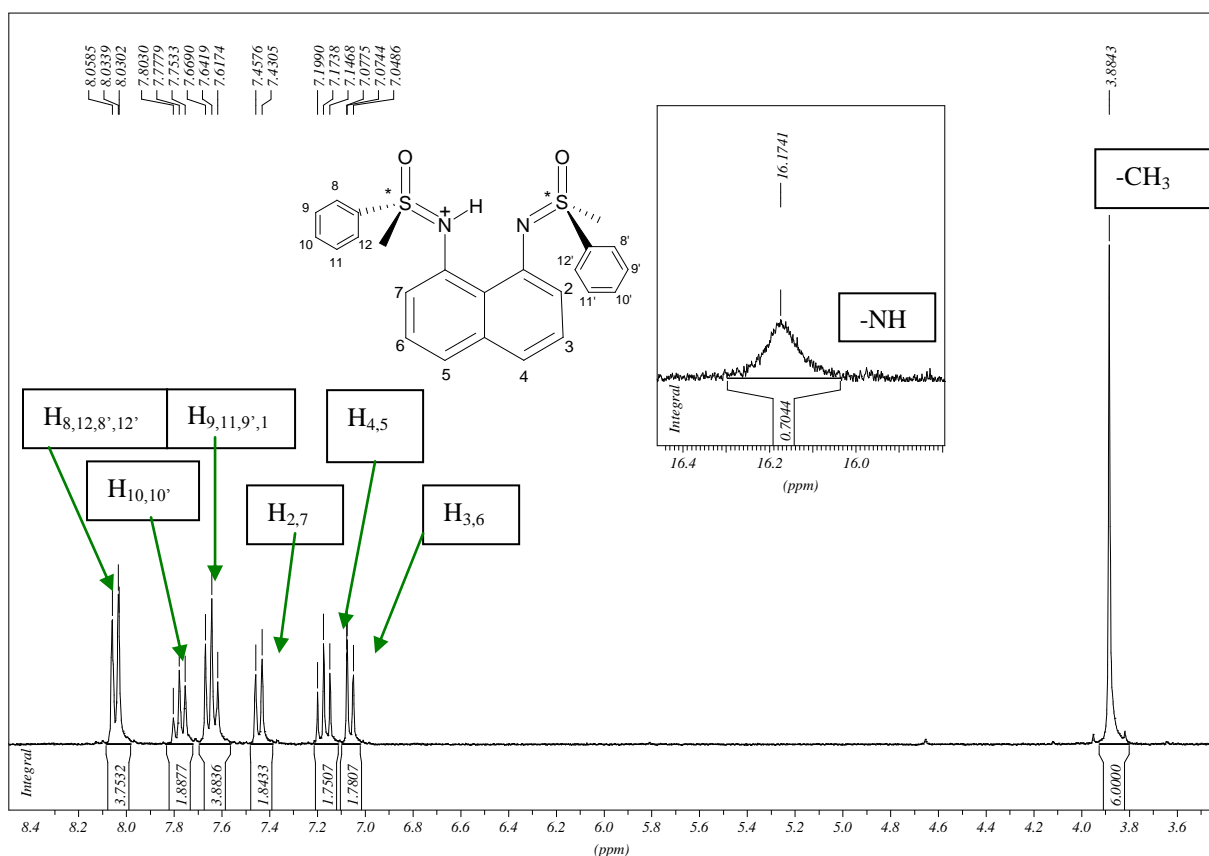


Abbildung 2.39: ¹H-NMR-Spektrum von [(S,S)-MPSIN-H]BF₄ (300 MHz, CD₃CN, 25 °C).

Für [DIAN-H]PF₆ und [TMGN-H]PF₆ beträgt die chemische Verschiebung des Protons in CD₃CN bei 25 °C 14.63 und 14.28 ppm,^[15] und das N-H-Proton des [DMEGN-H]PF₆ zeigt in CD₂Cl₂ bei 25 °C eine chemische Verschiebung von 14.52 ppm.^[17]

Im Falle der freien Base werden im aromatischen Bereich vier Signale erhalten. Dabei werden für die Protonen der Phenylreste zwei Multipletts beobachtet, die im Vergleich zu den beiden Multipletts für die Naphthalin-Protonen stärker tieffeldverschoben sind. Durch die Protonierung der freien Base werden für die Signale der aromatischen Protonen keine signifikanten Änderungen der chemischen Verschiebungen beobachtet. Die Auflösung der einzelnen Signale wird deutlich verbessert, d. h. die *ortho*-ständigen H-Atome ergeben ein Dublett vom Dublett (³J_{H8,8'-H9,9'} bzw. _{H12,12'-H11,11'} = 7.4 Hz) mit einem Fernkopplungsmuster (⁴J_{H8,8'-H12,12'} = 1.1 Hz). Die *para*-ständigen Protonen der Phenylringe zeigen ein Multiplett, das annähernd zu einem Dublett vom Dublett aufspaltet (³J_{H10,10'-H9,9'} bzw. _{H10,10'-H11,11'} = 7.6 bzw. 7.4 Hz). Letzteres gilt ebenso für die *meta*-ständigen Protonen des Phenylringes (³J_{H9,9'-H8,8'} bzw. _{H9,9'-H10,10'} und ³J_{H11,11'-H10,10'} bzw. _{H11,11'-H12,12'} 8.1 Hz und 7.4 Hz). Die sechs Protonen der Methylgruppen der konjugierten Säure ergeben ein Singulett bei 3.88 ppm, während diese Protonen für die freie Base bei 3.35 ppm beobachtet werden.

2.2.5 Molekülstruktur der konjugierten Säure

Von $[(S,S)\text{-MPSIN-H}]\text{BF}_4$ wurden aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für die Kristallstrukturanalyse geeignete farblose, nadelförmige Einkristalle erhalten. Details zur Datensammlung und Verfeinerung finden sich im Anhang. Die Molekülstruktur von $[(S,S)\text{-MPSIN-H}]\text{BF}_4$ ist in Abbildung 2.40 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.11 aufgeführt.

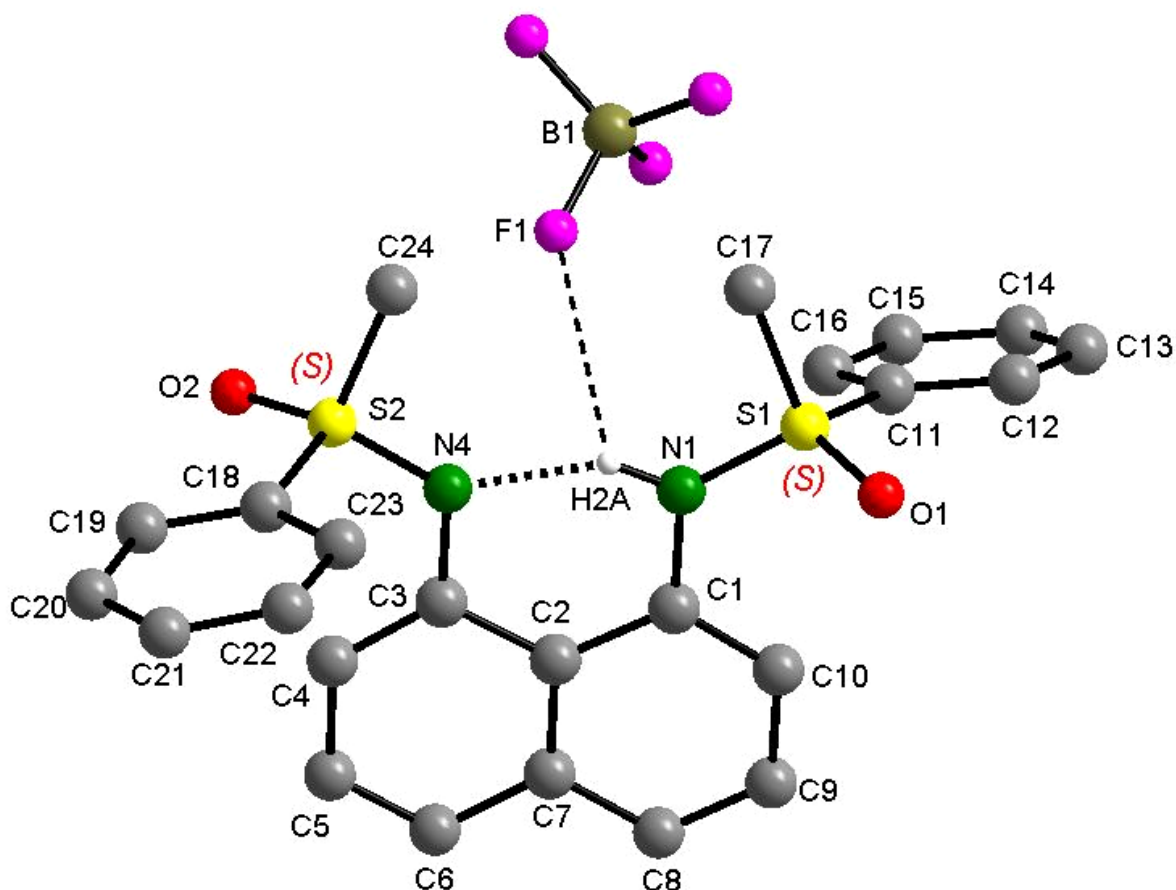


Abbildung 2.40: Molekülstruktur von $[(S,S)\text{-MPSIN-H}]\text{BF}_4$ im Kristall.

Die angenäherte C_2 -symmetrische Konfiguration der freien Base geht im Falle der konjugierten Säure $[(S,S)\text{-MPSIN-H}]\text{BF}_4$ verloren. Das Wasserstoffatom H2A befindet sich in einer asymmetrischen N1-H2A...N4-Wasserstoffbrückenbindung, was durch den vergleichsweise kürzeren N1-H2A-Abstand (87.3 pm) und den vergleichsweise längeren N4...H2A-Abstand (178.1 pm) zum Ausdruck kommt. Für die anderen im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Protonenschwämme sind Abstände in ähnlicher Größenordnung zu beobachten (s. Tabelle 2.6). Es besteht ein langer H2A...F1-Kontakt (322.7 pm) zum BF_4 -Anion. Der in Kapitel 2.1.8 eingeführte Grad der Asymmetrie der intramolekularen Wasserstoffbrücke, der β -Wert, für das Proton am Basizitätszentrum beträgt 0.33 für $[(S,S)\text{-MPSIN-H}]\text{BF}_4$.

MPSIN-H]BF₄. Somit liegt dieser Wert im Bereich der Guanidin-Protonenschwämme (s. Tabelle 2.5).

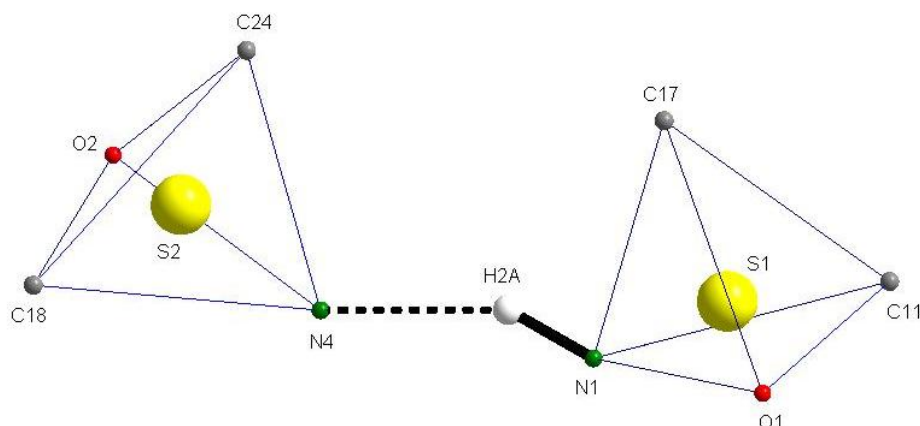


Abbildung 2.41: Die tetraedrische Umgebung des S1- und S2-Atoms im [(S,S)-MPSIN-H]BF₄.

Bevor die durch die Protonierung hervorgerufenen strukturellen Veränderungen am Basizitätszentrum und am damit verbundenen Naphthalinsystem betrachtet werden, wird die Peripherie des Basizitätszentrums diskutiert. Das S1- und das S2-Atom sind wie im Falle der freien Base verzerrt tetraedrisch umgeben. Die folgende Tabelle zeigt die Tetraederwinkel der freien Base und ihrer konjugierten Säure.

Tabelle 2.10: Tetraederwinkel des S1- und S2-Zentren in (S,S)-MPSIN bzw. in [(S,S)-MPSIN-H]BF₄.

S1-Zentrum	(S,S)-4	[(S,S)-18	S2-Zentrum	(S,S)-4	(S,S)-18
N1-S1-C17	102.9°	101.6°	N4-S2-C24	103.2°	103.1°
N1-S1-O1	123.0°	116.3°	N4-S2-C18	110.6°	110.9°
N1-S1-C11	110.1°	108.1°	N4-S2-O2	123.1°	119.3°
C17-S1-C11	104.4°	108.2°	C18-S2-O2	106.1°	106.9°
C17-S1-O1	108.2°	113.0°	C18-S2-C24	104.7°	105.6°
C11-S1-O1	106.8°	109.2°	C24-S2-O2	107.5°	110.2°

Aus Tabelle 2.10 wird ersichtlich, dass die Winkel am S1-Zentrum, in dessen Nähe sich das Proton H2A befindet, eine deutlichere Veränderung als im Falle des S2-Zentrums erfahren. Die N1-S1-Bindung ist im Vergleich zur freien Base um 6 pm länger. Erwartungsgemäß führt die N-Protonierung zu einer Verlängerung der S-N-Bindung und gleichzeitig zu einer Verkürzung der S-O- und S-C-Bindungen. Dementsprechend sind die S1-C11- und die S1-O1-Bindungen verkürzt, wobei die S1-C17-Bindung keine signifikante Änderung erfährt. Diese Änderungen sind ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, für das S2-Tetraeder zu beobachten. Dabei gibt es einen Unterschied: Während im S2-Tetraeder der konjugierten Säure die S2-Phenyl-Bindung unverändert bleibt, ist die S2-Methyl-Bindung verkürzt. Die

sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Schwefelatomen haben bezüglich ihrer Konformation keine signifikanten Veränderungen durch die Protonierung erfahren. Auf Grund der gegenseitigen Abstoßung dieser Substituenten sind sie weiterhin um die S1-N1- und S2-N4-Bindung gegeneinander verdreht.

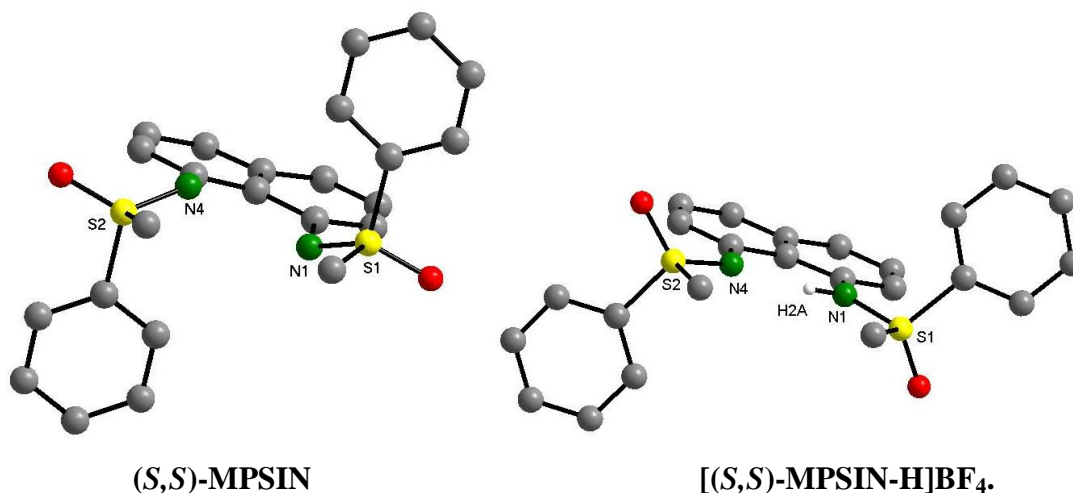


Abbildung 2.42: Position der sperrigen Substituenten an den Schwefelzentren in MPSIN. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das BF₄-Anion nicht dargestellt.

Durch die Protonierung der freien Base dieses Protonenschwammtyps wird der N1-N4-Abstand verkürzt, was auch bei *(S,S)*-MPSIN zu beobachten ist. Während dieser Abstand bei der freien Base 270.2 pm beträgt, wird bei der konjugierten Säure ein Wert von 255.8 pm erhalten. Der zuletzt genannte Wert steht mit denjenigen der konjugierten Säuren der Guanidin-Protonenschwämme in Einklang (z.B. **DIAN-H** 257.2 pm).

Das N1-Atom, an dem das Proton gebunden ist, ist trigonal-planar koordiniert ($\Sigma^\circ(\text{N1}) = 359.0^\circ$). Die Torsionswinkel S1-N1-C1-C2 und H2A-N1-C1-C10 betragen 172.9° und 177.7° , der Torsionswinkel S2-N4-C3-C2 beträgt 175.5° . Dies zeigt, dass die S1-N1-Bindung, die N1-H2A-Bindung und die S2-N4-Bindung näherungsweise coplanar zur mittleren Ebene des Naphthalinsystems sind. Somit kann sich eine bessere π -Konjugation zwischen dem aromatischen System des Naphthalins und dem N-Atom der S-N-Bindungen ausbilden als in der freien Base *(S,S)*-MPSIN.

Durch die Protonierung wird die Verzerrung des Naphthalinrings im Vergleich zur freien Base aufgehoben. Die *anti*-Torsionswinkel C1-C2-C7-C6 und C3-C2-C7-C8 betragen in der konjugierten Säure 179.4° und 179.0° , so dass das Naphthalin-System nahezu planar ist.

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] der konjugierte Säure von (S,S)-MPSIN.

S1-N1	158.6(4)	C4-C5	140.6(7)	C1-C2-C3-N4	3.2 (7)
S2-N4	155.1(3)	C5-C6	133.8(8)	C1-C2-C7-C6	179.4(5)
S1-C17	175.6(5)	C7-C6	141.8(8)	C3-C2-C7-C8	179.0(4)
S2-C24	174.5(4)	C2-C7	141.2(70)	N1-C1-C2-C7	177.6(4)
S1-O1	143.0(3)	C8-C7	141.3(8)	N4-C3-C2-C7	179.1(4)
S2-O2	144.53(3)	C8-C9	136.5 (8)	S1-N1-C1-10	7.1(6)
S1-C11	176.0(4)	C9-C10	139.7(8)	S2-N4-C3-C4	2.9(6)
C18-S2	178.8(4)	C1-C10	137.6(7)	S1-C11-C16-C15	179.1(3)
N1-C1	143.2 (6)	C1...C3	254.6(7)	S2-C18-C19-C20	179.7(3)
N4-C3	141.4 (6)	N1...N4	255.8(5)	C18C23C22C21	0.1(7)
C2-C1	142.6 (7)	N1-H2A	87.3(4)	C11-C12-C13-C14	0.2(7)
C2-C3	144.5(6)	H2A...N4	178.1(3)	$\Sigma^\circ\text{N1}$	359°
C3-C4	138.3 (7)	C1-C2-C3	124.8 (4)	--	--
C8-C7-C6	119.5(5)	N1-C1-C2-C3	0.1(7)	--	--

2.2.6 Hydrolyseverhalten und nukleophile Reaktivität von (S,S)-MPSIN

Um das Hydrolyseverhalten von (S,S)-MPSIN zu untersuchen, wurde in ein Teflonventil-NMR-Röhrchen eine Lösung von (S,S)-MPSIN in CD₃CN gegeben und eintausend Äquivalente Wasser in Bezug auf (S,S)-MPSIN zugegeben. Anschließend wurde die gelbe Reaktionslösung 24 h lang bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei keine Reaktion eintrat. Dann wurde die Lösung im NMR-Röhrchen insgesamt 50 h lang bei 60 °C ohne Eintreten einer Reaktion gerührt. Dies zeigt, dass (S,S)-MPSIN hydrolysestabil ist. Zu dieser Lösung wurden wenige Tropfen Trifluormethansulfonsäure gegeben, woraufhin eine vollständige Protonierung von (S,S)-MPSIN eintrat. Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, erfolgt durch Trifluormethansulfonsäure in Abwesenheit von Wasser keine Protonierung von (S,S)-MPSIN. Offenbar unterliegt die Protonierung durch Oxonium-Ionen einer geringeren Aktivierungsbarriere als diejenige durch Trifluormethan-sulfonsäure.

Die Nukleophilie von (S,S)-MPSIN wurde mittels zweier Konkurrenzreaktionen mit Ethyliodid untersucht. Überwiegt die Reaktivität als Base, so entstehen das Eliminierungsprodukt Ethen und die konjugierte Säure von (S,S)-MPSIN. Überwiegt jedoch der nukleophile Charakter, so sollte die N-Ethylierung zu [(S,S)-MPSIN-(Et)₂]²⁺ beobachtet

werden (analog zu **DIAN**, vgl. Abbildung 2.20). In einem Teflonventil-NMR-Röhrchen wurde ein Äquivalent (*S,S*)-**MPSIN** in Acetonitril- d_3 gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2.8 Äquivalente C_2H_5I gegeben. Die Probe wurde 24 h lang bei Raumtemperatur behandelt, wobei jedoch keine Reaktion eintrat. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde die Probe 50 h lang bei 60 °C behandelt, wobei auch keine Reaktion eintrat. (*S,S*)-**MPSIN** erwies sich als nicht ausgeprägt basisch und auch als nicht ausgeprägt nukleophil.

2.2.7 Kinetische Aktivität und thermodynamische Basizität von (*S,S*)-**MPSIN**

2.2.7.1 Protonenselbstaustausch-Reaktionen

Die Protonenselbstaustausch-Reaktion zwischen (*S,S*)-**MPSIN** und [(*S,S*)-**MPSIN-H**] BF_4 wurde in einem Teflonventil-NMR-Röhrchen durchgeführt. Ein Äquivalent (*S,S*)-**MPSIN** wurde in Acetonitril- d_3 gelöst. Anschließend wurde zu dieser Lösung ein Äquivalent der konjugierten Säure von (*S,S*)-**MPSIN** gegeben. Im 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, 300 K) wird nur ein gemittelt Signal für die Methylprotonen der beiden oben genannten Spezies beobachtet, wobei dessen chemische Verschiebung zwischen denjenigen von (*S,S*)-**MPSIN** und [(*S,S*)-**MPSIN-H**] BF_4 liegt.

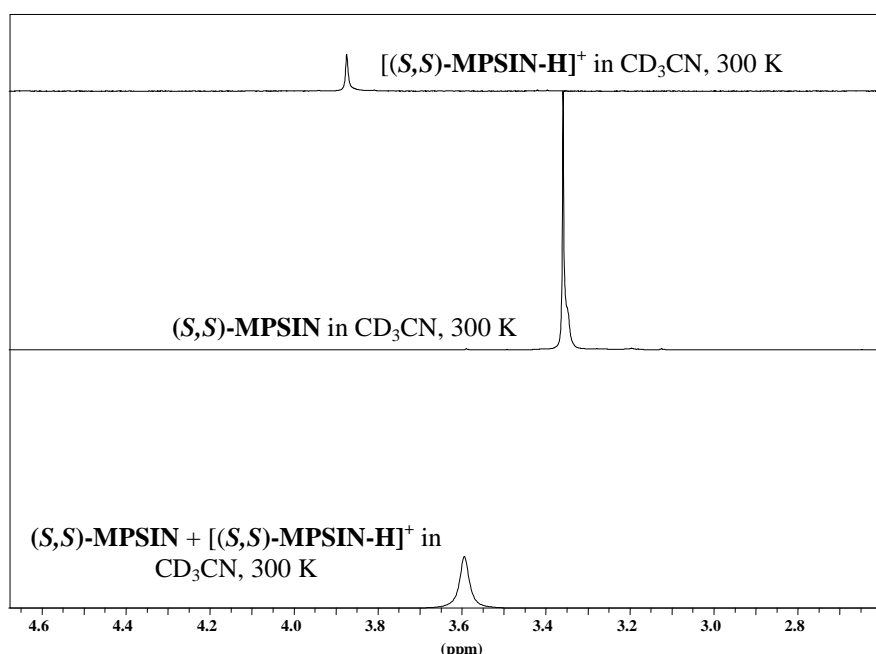


Abbildung 2.43: 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, 300 K) des Protonenselbstaustauschexperiments einer 1:1-Mischung von (*S,S*)-**MPSIN** und [(*S,S*)-**MPSIN-H**] BF_4 in Acetonitril- d_3 . Der Übersichtlichkeit halber wurde der aromatische Bereich nicht abgebildet.

Um den Koaleszenzpunkt zu bestimmen, wurde die Probe von 300 K bis 230 K in 10 K-Schritten gekühlt und dabei jeweils ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) aufgenommen. Bevor die Grundlinientrennung der beiden Spezies eintrat, fror die Probe bei 228 K ein. Deshalb wurde das gleiche Experiment in CD_2Cl_2 durchgeführt. Der Koaleszenzpunkt für dieses Gleichgewicht tritt in CD_2Cl_2 bei 200 K auf.

Daraus kann die Protonenaustauschgeschwindigkeit zwischen der freien Base und ihrer konjugierten Säure und somit die kinetische Aktivität von (S,S) -MPSIN bestimmt werden. Wie in Kapitel 2.1.10 beschrieben, kann mittels des Linienformanalyse-Programmes für die Simulation und Iteration in der dynamischen NMR-Spektroskopie *Win-DYNA 32*^[72] und mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung (Gleichung 2.5-2.7) die Aktivierungsbarriere ΔH^\ddagger des Protonenselbstaustausches von (S,S) -MPSIN bestimmt werden. Äquivalente Mengen von (S,S) -MPSIN und $[(S,S)\text{-MPSIN-H}]\text{BF}_4$ wurden in CD_2Cl_2 gelöst. Die bei 400 MHz im Temperaturbereich von 200 bis 260 K aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren wurden für die Bestimmung der Protonenaustauschgeschwindigkeit herangezogen, wobei die Protonenaustauschgeschwindigkeit oberhalb von 260 K sehr schnell ist. Die Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ liefert eine Gerade mit der allgemeinen Gleichung (2.6).

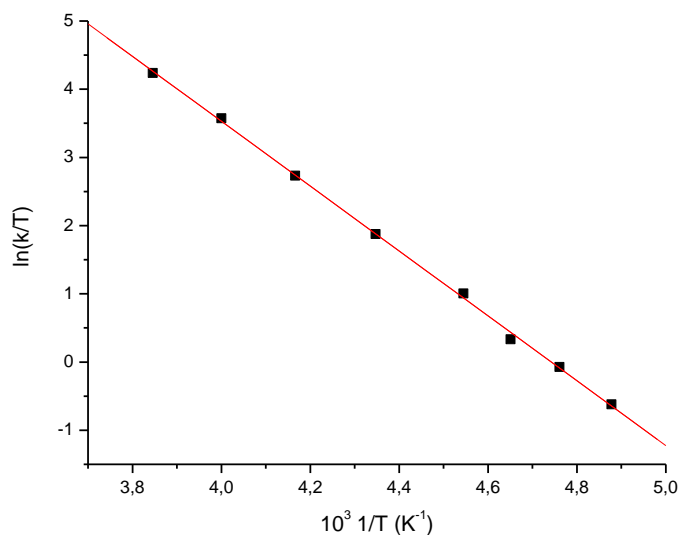


Abbildung 2.44: Eyring-Plot der Protonenselbstaustauschreaktion von (S,S) -MPSIN und $[(S,S)\text{-MPSIN-H}]\text{BF}_4$ in CD_2Cl_2 (^1H -NMR-Spektren, 400 MHz).

$$y = -m \cdot x + b, \text{ wobei } x = 1/T, y = \ln(k/T), m = -\Delta H^\ddagger / R. \quad (2.6)$$

$$y = -4.7559 \cdot x + 22.55 \text{ (s. Abbildung 2.44)} \quad (2.7)$$

ΔH^\ddagger kann aus der Steigung (m) errechnet werden.

$$\Delta H^\ddagger = -m \cdot R = -(-4.7559 \cdot 10^3 \cdot 8.314 \cdot 10^{-3}) = 39.54 (\pm 0.2)^{[85]} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.8)$$

Die Aktivierungsbarriere ΔH^\ddagger des Protonenselbstaustausches von **(S,S)-MPSIN** beträgt $39.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, während dieser Wert für **DIAN** $49.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, für **TMGN** $53.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für **DMAN** oberhalb von $72.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt.^[15] Unter den im Rahmen dieser Arbeit behandelten Protonenschwämmen zeigt **(S,S)-MPSIN** die höchste kinetische Aktivität. Dies korreliert mit der geringeren thermodynamischen Basizität und dem geringsten sterischen Anspruch am N-Atom.


2.2.7.2 Thermodynamische Basizität von MPSIN

Um die thermodynamische Basizität von **(S,S)-MPSIN** mittels der NMR-Titrationsmethode zu bestimmen, wird eine Vergleichsbasis benötigt, deren pK_{BH^+} -Wert im jeweiligen Lösungsmittel bekannt ist. Diese Basis sollte in der Lage sein, mit der konjugierten Säure der zu bestimmenden Basis eine Säure-Basis-Reaktion mit einer Gleichgewichtskonstante K von ca. 1-10 einzugehen. Der pK_{BH^+} -Wert der Vergleichsbasis sollte sich von der zu bestimmenden Basis somit um maximal eine Einheit unterscheiden, da sonst der Messfehler bei der Integration zu groß wird. Um eine solche Basis mit gleichzeitig ausgeprägten grundliniengetrenten Protonensignalen zu finden, wurden zahlreiche Untersuchungen angestellt, jedoch ohne Erfolg.

Nachdem festgestellt wurde, dass **(S,S)-MPSIN** nicht von NH_4PF_6 protoniert wird also weniger basisch als NH_3 ist, wurde $[(\text{S,S})\text{-MPSIN-H}]\text{BF}_4$ mit D_2O in Acetonitril- d_3 umgesetzt, wobei eine vollständige Deprotonierung eintrat. D_2O ist eine viel stärkere Basis als **(S,S)-MPSIN**. Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, wird die freie Basis durch Trifluoressigsäure vollständig protoniert. Daraus folgt, dass die thermodynamische Basizität geringer als die von Ammoniak ist und zwischen Trifluoressigsäure und Wasser liegen sollte. Es ist daher festzustellen, dass die Bezeichnung Protonenschwamm für **MPSIN** nicht verwendet werden kann, obwohl die spektroskopischen und kristallographischen Eigenschaften mit denjenigen von Guanidin-Protonenschwämmen vergleichbar sind.

Die für den in dieser Arbeit eingeführten β -Parameter (Grad der Asymmetrie der intramolekularen Wasserstoffbrücke) ermittelte Werte werden abschließend noch einmal vergleichend in Tabelle 2.12 zusammengefasst.

Tabelle 2.12: Zusammenfassung der β -Parameter der beschriebenen Protonenschwämme.

Konjugierte Säure der Protonenschwämme	β -Wert	Trend der Basizität
[HMPN-H]PF ₆ ^[23]	0.33	
[DIAN-H]PF ₆	0.35	
[TMGN-H]PF ₆ ^[15]	0.34	
[DMEGN-H]PF ₆ ^[17]	0.32	
[DMAN-H]PF ₆ ^[71]	0.45	
[(S,S)-MPSIN-H]BF ₄	0.33	

Aus Tabelle 2.12 ist ersichtlich, dass die Stärke der Basizität eines Protonenschwammes nicht mit dem Grad der Asymmetrie der intramolekularen Wasserstoffbrücke korreliert.

2.3 Versuche zur Darstellung neuer superbasischer Iminophosphoran-Protonenschwämme

Die Darstellung von **DIAN** hat gezeigt, dass der Ersatz eines offenkettigen Tetramethylguanidins durch einen aromatischen und sterisch anspruchsvolleren Imidazol-Rest bei **TMGN** zu einer Basizitätserhöhung führt. Mit der Darstellung des 1,8-Bis-(hexamethyltriamino-phosphazenyl)naphthalins (**HMPN**)^[23] zeigten *Sundermeyer et al.*, dass **HMPN** eine um ca. vier bis fünf pK_{BH}^+ -Einheiten höhere thermodynamische Basizität als **DIAN** bzw. **TMGN** aufweist.

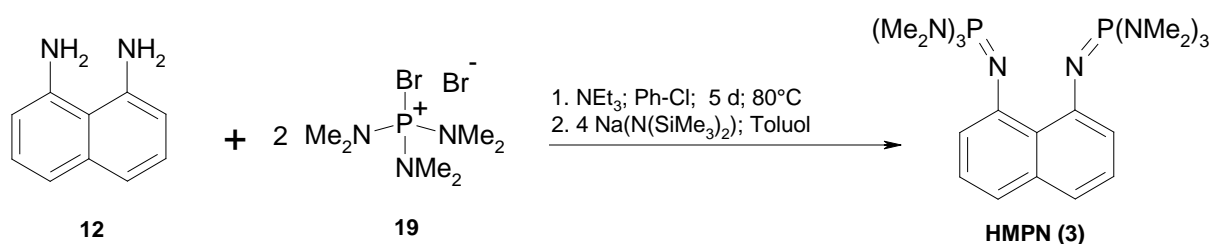


Abbildung 2.45: Darstellung des ersten Bisphosphazen-Protonenschwamms.

Im folgenden Kapitel werden drei verschiedene Synthesewege vorgestellt und diskutiert, neue Iminophosphoran-Protonenschwämme zu synthetisieren. Die erste Route ist analog der **HMPN**-Synthese. Hier wird *P*-Brom-tris-(dimethylamino)phosphoniumbromid **19**^[23] als *P*-Elektrophil mit 1,8-Diaminonaphthalin **12** in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase in Chlorbenzol umgesetzt. Das erhaltene Iminophosphonium-Kation wird anschließend mit Natriumhexamethyldisilazid zur freien Base deprotoniert. Damit wurde die bis heute einzige bekannte Base synthetisiert, die auf einem Bisphosphazen-Protonenpinzettenliganden basiert.

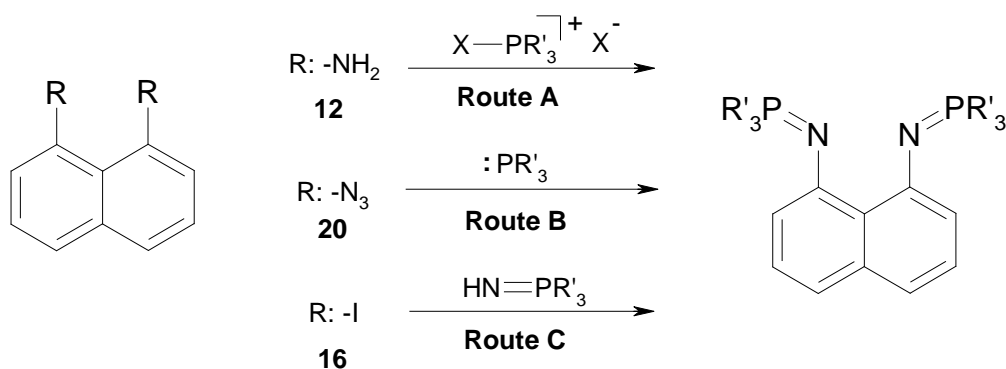


Abbildung 2.46: Mögliche Syntheserouten für die 1,8-Bis-(iminophosphoran)-Naphthalinsynthese.

In Abbildung 2.46 sind drei mögliche Syntheserouten zur Darstellung der neuen Bisphosphazenen-Protonenschwämme aufgeführt.

Syntheseroute **A** entspricht dem Syntheseweg von **HMPN**. In einer Kondensationsreaktion werden hierbei 1,8-Diaminonaphthaline mit Phosphoniumhalogeniden umgesetzt. Um weitere Iminophosphoran-Protonenschwämme mit höherer thermodynamischer Basizität darzustellen, kann das P₁-Elektrophil **19** mit Hilfe des *Schwesinger*-Konzeptes durch Homologisierung der PN₃-Einheit um eine weitere PN₃-Einheit in ein P₂-Elektrophil **21** überführt werden.

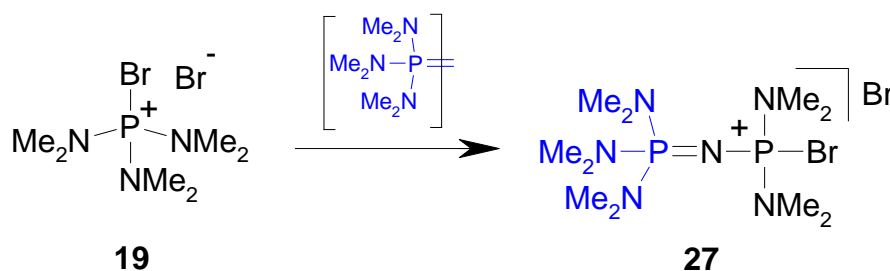


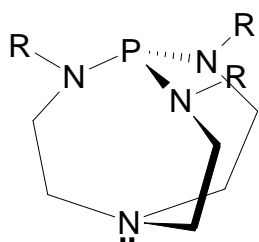
Abbildung 2.47: Homologisierung des P₁- zum P₂-Elektrophil.

Wie in Kapitel 1.1.3.2 beschrieben zeigt das *Schwesinger*-Konzept, dass durch Homologisierung ausgehend von der *t*Bu-P₁-Base bis zur *t*Bu-P₂-Base die Basizität um ca. 7 pK_{BH}⁺-Einheiten gesteigert werden kann (s. Abbildung 1.18).^[22c] Hinzu kommt der Chelat-Effekt des Bisphosphazenen-Protonenpinzettenliganden. Gemäß Abbildung 2.45 kann **27** statt **19** eingesetzt werden, wobei die in Abbildung 1.34 dargestellte Superbase synthetisiert werden soll.

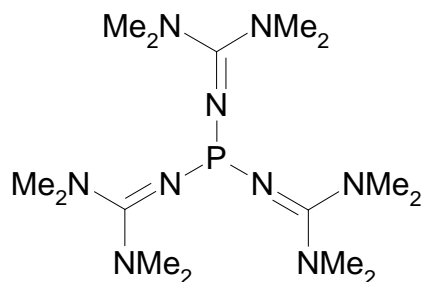
Bei der Syntheseroute **B** handelt es sich um die Umsetzung des auf dem 1,8-Diaminonaphthalin basierenden 1,8-Diazidonaphthalins mit einem Phosphan in einer *Staudinger*-Reaktion. In dieser Reaktion werden Azide mit Phosphan über ein *cis*-konfiguriertes Phosphazid unter Stickstoffabspaltung zu Phosphazenen umgesetzt.

Bei der Syntheseroute **C** handelt es sich um eine C-N-Kreuzkupplungsreaktion wie bei der Darstellung von (*S,S*)-**MPSIN** (s. Kapitel 2.2.1). In dieser Reaktion werden kupferkatalysiert Arylhalogenide (1,8-Diiodonaphthalin) mit einem Nukleophil wie z.B. Iminophosphoran-Derivaten (**HN=PR**₃) in Gegenwart einer Base gekuppelt.

Eine weitere sinnvolle Strategie zur Erhöhung der thermodynamischen Basizität ist die Erhöhung des sterischen Anspruchs am Basizitätszentrum. Daher wurden neben den P₂-Bausteinen die Verbindungsklassen der Phosphatrane und Guanidinophosphate synthetisiert und als Synthesebausteine verwendet.



Azaphosphatran



Guanidino-Phosphan

Abbildung 2.48: Synthesebausteine für neue Iminophosphoran-Protonenschwämme.

Im folgenden Abschnitt werden die Darstellungen der P_2 -Bausteine sowie der Azaphosphatran- und Guanidino-Phosphan-Derivate beschrieben und kurz deren Eigenschaften diskutiert.

2.3.1 Synthese von Verbindungen des Typs $[X-PR_3]X$, PR_3 oder $HN=PR_3$

Zur Steigerung der Basizität von **HMPN** sollte die Peripherie der Phosphazenen-Reste durch die Homologisierung der Ketten um eine PN_3 -Einheit erweitert werden (Kapitel 1.1.3.2). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass bei dieser Strategie als +M-Substituenten am P-Atom ausschließlich NMe_2 -Gruppen dienen. Folgender retrosynthetischer Ansatz wurde für den Aufbau des P_2 -Elektrophils gewählt:^[21]

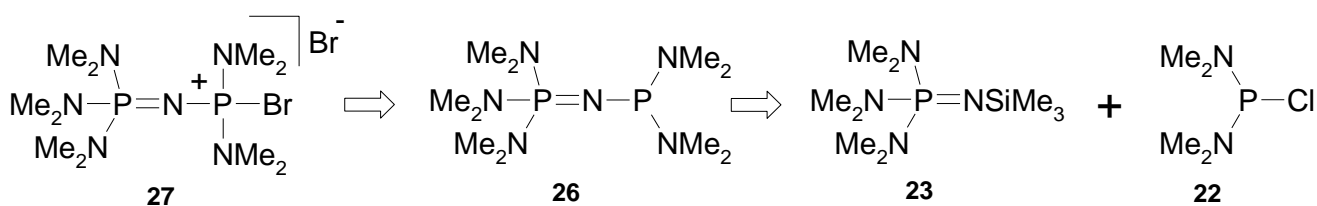


Abbildung 2.49: Retrosynthese des P_2 -Elektrophils.

2.3.1.1 Darstellung des P_2 -Elektrophils

Als Ausgangssubstanz wurden zwei Äquivalente des kommerziell erhältlichen Tris-(dimethylamino)phosphans **21** (FLUKA) vorgelegt und auf $0^\circ C$ gekühlt. Dazu wurde langsam ein Äquivalent frisch destilliertes PCl_3 (FLUKA) gegeben und anschließend die Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt. Durch Umkondensieren erhielt man quantitativ Bis-(*N,N*-dimethylamino)chlorophosphan **22** als eine blassgelbe viskose Flüssigkeit.^[86] Das ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 80 MHz, $25^\circ C$) des Produktes zeigt ein Singulett bei 159.2 ppm.

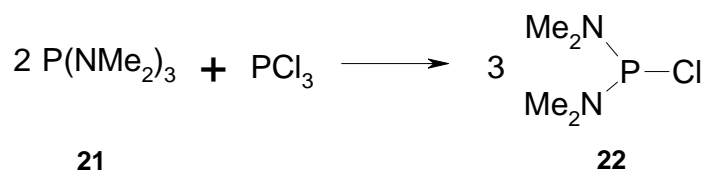


Abbildung 2.50: Darstellung von Bis-(*N,N*-dimethylamino)chlorophosphan.

Als weiterer wichtiger Baustein wurde *N*-Trimethylsilyl-tris-(dimethylamino)imonophosphan **23** mittels einer *Staudinger*-Reaktion synthetisiert. Zum **21** wurde bei 90 °C ein Äquivalent Trimethylsilylazid (ALDRICH) getropft. Die Reaktion setzte sofort unter N₂-Entwicklung ein. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionstemperatur auf 110 °C erhöht und anschließend über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Destillation wurde ein klares Öl mit 41%iger Ausbeute erhalten.^[87]

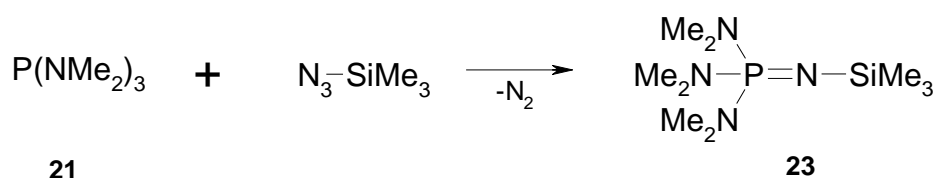


Abbildung 2.51: Darstellung von *N*-Trimethylsilyl-tris-(dimethylamino)imonophosphan.

Die Analyse des ¹H-NMR-Spektrums (CD₃CN, 300 MHz, 25 °C) von **23** ergibt, dass die Protonen der drei NMe₂-Gruppen mit dem Phosphoratom koppeln (Dublett bei 2.53 ppm, ³J_{PH} = 10 Hz), wobei die Protonen der Trimethylsilylgruppe erwartungsgemäß ein Singulett bei -0.05 ppm zeigen. Das P-Atom ergibt im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett bei 17.1 ppm. Die Kondensationsreaktion zwischen **22** und **23** verläuft nicht zum gewünschten Produkt *N,N,N',N'*-Tetramethyl-[*N''*-tris-(dimethylamino)phosphoranyliden]phosphorsäure triamid **26**. Nach dem nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms von **22** an das elektrophile Phosphoratom von **23** spaltet sich Trimethylsilyldimethylamin ab und nicht das zu erwartende Trimethylsilylchlorid. Es bleibt als Produkt ein leicht viskoses Öl zurück, *N,N*-Dimethyl-*N'*-(tris-(dimethylamino) phosphoranyliden)phosphorsäurediamid chlorid **24**.

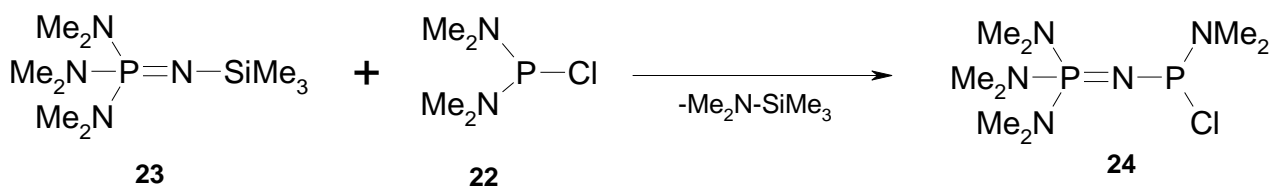


Abbildung 2.52: Darstellung von **24**.

Dieses wurde mit Dimethylamin umgesetzt, um das Zielmolekül (**26**) zu erhalten, jedoch konnte dieses über diesen Syntheseweg nicht rein dargestellt werden. Deshalb wurde die Strategie wie folgt geändert: Um ein Produkt zu erhalten, welches sich mit Dimethylamin leicht zum Produkt **26** umsetzen lassen sollte, wurde **23** in Benzol mit einem Äquivalent Phosphortrichlorid zur Reaktion gebracht. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach Aufreinigung konnte in 71%iger Ausbeute das gewünschte *N'*-(Tris-(dimethylamino)phosphoranylid)phosphoramid dichlorid **25**^[21] isoliert werden.

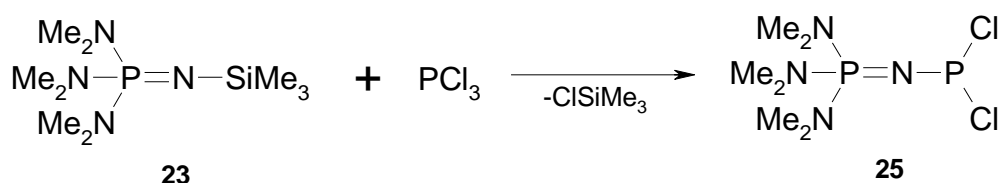


Abbildung 2.53: Darstellung von **25**.

Im ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆, 81 MHz, RT) von **25** werden zwei Dubletts für zwei P-Atome beobachtet. Während das Dublett des P (V)-Atoms bei 24.33 ppm (²J_{P-P} = 80.1 Hz) auftritt, liegt das Dublett des P(III)-Atoms bei 146.05 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum werden die Protonen der Methylgruppen bei 2.24 ppm als ein Dublett mit einer P-H-Kopplungskonstante von 10.4 Hz beobachtet.

Zur Darstellung des P₂-Bausteins **26** wurde **25** in Diethylether gelöst und unter Kühlung trockenes Dimethylamin eingeleitet. Nach der Aufarbeitung wurde **26**^[21] in 65%iger Ausbeute als klares Öl isoliert.

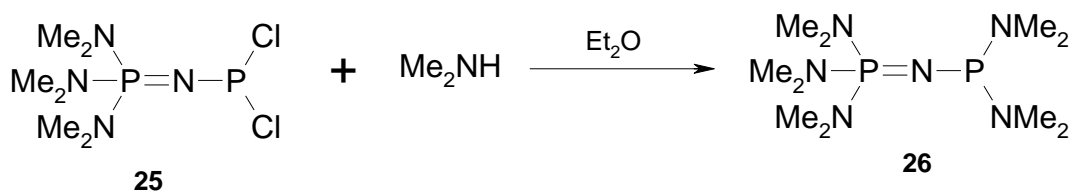


Abbildung 2.54: Darstellung des P₂-Bausteins.

Das ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆, 81 MHz, RT) von **26** ist analog dem Spektrum von **25**. Während das Dublett des P(V)-Atoms bei 24.20 ppm mit einer P-P-Kopplung von 108.8 Hz erscheint, wird das Dublett des P(III)-Atoms bei 103.30 ppm beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, RT) zeigen die Protonen der Phosphor(III)-Gruppierung ein Dublett bei 2.96 ppm (³J_{P-H} = 9.1 Hz), wohingegen die Protonen der Phosphor(V)-Einheit ein Dublett bei 2.57 ppm (³J_{P-H} = 9.8 Hz) ergeben.

Damit konnte ein nukleophiler P₂-Baustein **26** dargestellt werden, der zunächst in ein P₂-Elektrophil umgepolt werden musste. Hierfür wurde der **26** mit Brom versetzt, um Bromid als gute Abgangsgruppe oxidativ einzuführen. Dadurch sollte das entstehende hypervalente Phosphor(V)-Zentrum für einen nukleophilen Angriff der Stickstoffatome des 1,8-Diaminonaphthalins angreifbar gemacht werden. **26** wurde in Benzol vorgelegt und bei 5 °C mit 1.2 Äquivalenten elementarem Brom umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde der orangefarbene Feststoff **27** in quantitativer Ausbeute isoliert.

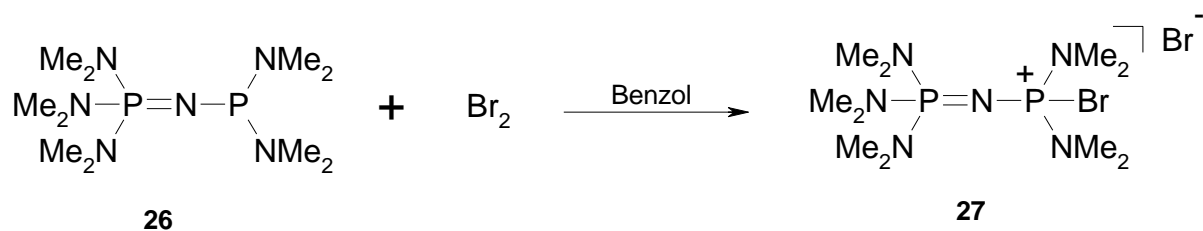


Abbildung 2.55: Darstellung von P₂-Elektrophil **27**.

Im ³¹P-NMR-Spektrum (CD₃CN, 81 MHz, RT) erfährt das Dublett des P(V)-Atoms durch die Bromierung des P(III)-Zentrums im Vergleich zu **26** kaum eine Änderung der chemischen Verschiebung (24.26 ppm, ²J_{P-P} = 54.7 Hz), während das Signal des bromierten P-Atoms hochfeldverschoben als Dublett bei 7.78 ppm beobachtet wird.

2.3.1.2 Azaphosphatrane als Bausteine für einen neuen Iminophosphoran-Protonenschwamm

Um einen neuen Protonenschwamm mit einer höheren thermodynamischen Basizität als HMPN darstellen zu können, wird in diesem Teil der Arbeit die Verbindungsklasse der Azatrane als neuer Baustein herangezogen. Im Fokus steht die Synthese und Charakterisierung des von *Verkade et al.* dargestellten Azaphosphatrans 2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phospha-bicyclo[3.3.3]undecan **28**.^[57a, b] besitzt in Acetonitril einen pK_{BH}⁺-Wert von 32.82.^[88]

Atrane besitzen eine tripodale Käfigstruktur, in der ein Brückenkopfatom **E** (Si, Ge, Sn, P, As, Sb) über drei Donorsubstituenten (z.B. NR- oder O-Einheiten) an Alkylketten gebunden ist, wobei die Alkyleinheiten ein weiteres gemeinsames apikales Stickstoffatom tragen.

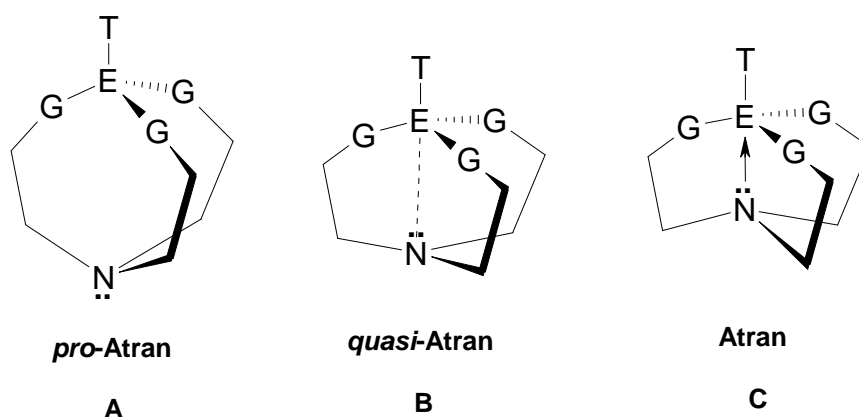


Abbildung 2.56: Beispiele von Atranen mit verschiedenen ausgeprägten transannularen Wechselwirkungen.

Die transannulare Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des apikalen Stickstoffatoms mit dem Brückenkopfatom E entlang der N-E-Molekülachse ist typischerweise kürzer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien beider Atome N und E.^[57d] Der Delokalisierungsgrad des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms trägt entscheidend dazu bei, dass die starke transannulare Wechselwirkung zwischen N und E als eine Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung (N-E-T) betrachtet werden kann. Die tripodale Struktur mit $G = NR$ kann durch Variationen von E (Si, Ge, Sn, P, As, Sb) vom **Atran C** bis zum **pro-Atran A** strukturell beeinflusst werden.

Traditionell werden solche Verbindungen mit ihrem Trivialnamen beschrieben. Der Trivialname setzt sich aus der Vorsilbe des Kopfatoms (E) und der Endsilbe *-atran* zusammen: z.B. Silatran, Phosphatran (E = Si, P; G = O). Befindet sich in der Position G statt Sauerstoff ein NR-Rest, werden solche Verbindungen **Aza-E-atrane** genannt. Als Beispiel seien hier Azasilatran oder Azaphosphatran (E = Si, P; G = NR) erwähnt.^[57d]

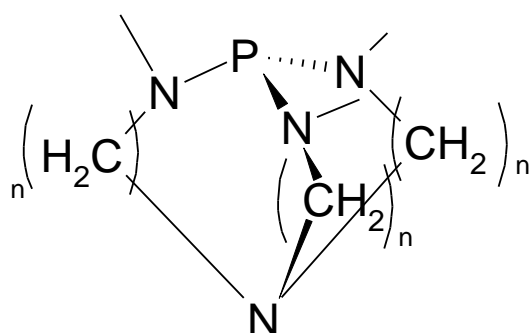


Abbildung 2.57: Bei *pro*-Azaphosphatranen kann die Kettenlänge $n = 2-4$ betragen.

In Phosphatranverbindungen bilden die Phosphoratome (E) und das apikale Stickstoffatom miteinander eine dative Bindung (s. Abbildung 2.56). Wenn bei diesen Atranen

Propyleneinheiten als Alkylsubstituenten verwendet werden ($n = 3$ in Abbildung 2.57), so werden die axialen Phosphor- respektive Stickstoffatome planar. Der Grund dafür sind die *van-der-Waals*-Wechselwirkung zwischen den CH_2 -Gruppen und den jeweiligen Brückenkopfaten. Daraus resultiert wiederum eine relativ geringe Aktivierungsenthalpie (ΔH^\ddagger) für die Inversion der Konformation an den axialen Atomen.^[89] Diese Konformationsflexibilität kann durch Protonierung (sowie auch durch Methylierung und Halogenierung) des P-Brückenkopfatoms reduziert werden. Das so gebildete Kation (**30**) nimmt eine Konformation ein, in der es durch transannulare $\text{N} \rightarrow \text{P}$ Wechselwirkung stabilisiert wird, da die Ringspannung durch den Übergang von der freien Base zu der konjugierten Säure reduziert wird und der Elektronenmangel am Phosphoratom durch den Donorsubstituenten NR_3 ausgeglichen wird.

Die für die neuen Protonenschwämme nötigen Azaphosphatrane werden im folgenden Teil der Arbeit synthetisiert und diskutiert. Als Ausgangssubstanzen werden kommerziell erhältliches Tris-[2-(methylamino)ethyl]amin **29**^[90] (ALDRICH) und das in Kapitel 2.3.1.1 vorgestellte Bis-(*N,N*-dimethylamino)chlorophosphan **22** bei Raumtemperatur in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde in 78%iger Ausbeute das Azaphosphatraniumchlorid **30** erhalten.^[57b]

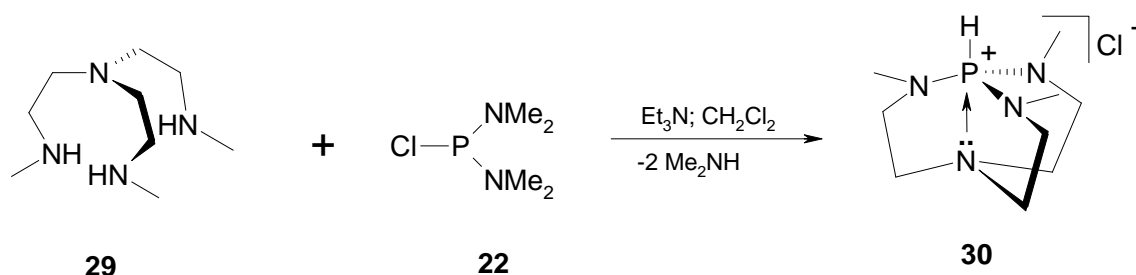


Abbildung 2.58: Darstellung von **30**.

Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms im ^{31}P -NMR-Spektrum beträgt bei **30** - 10.6 ppm. Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C) von zeigt, dass die drei Methylgruppen ein Dublett bei 2.61 ppm mit einer P-H-Kopplungskonstante von 17.3 Hz ergeben. Die chemische Verschiebung des Protons am Phosphoratom erscheint bei 5.20 ppm mit einer P-H-Kopplungskonstante von 489 Hz.

Um das neutrale Azaphosphatran **28** zu erhalten, wurde die korrespondierende Säure in Acetonitril mit Kalium-*t*-butanolat deprotoniert. Die freie Base **28** wurde in 45%iger Ausbeute erhalten.^[57a]

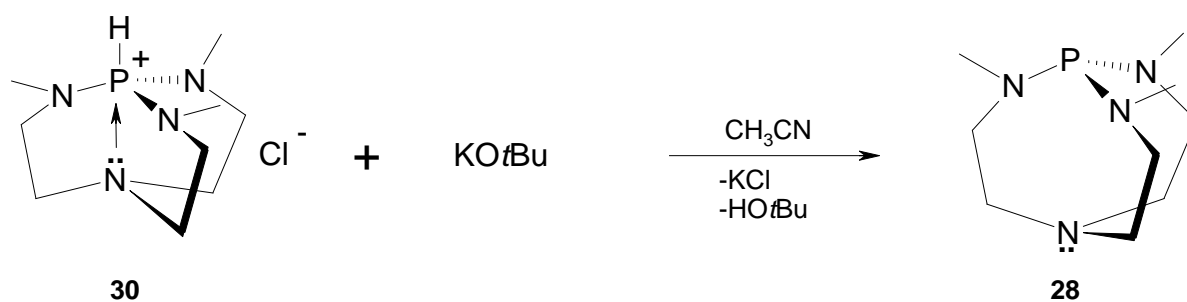


Abbildung 2.59: Darstellung des *pro*-Azaphosphatrans nach Verkade^[57a].

Im Vergleich zu der konjugierten Säure **30** ($\delta = -10.6$ ppm) beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 81 MHz, RT) die chemische Verschiebung der freien Base **28** bei 119.3 ppm.

Analog zu **27** wurde **28** in absolutem Diethylether vorgelegt und bei -20°C mit 1.2 Äquivalenten elementarem Brom umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein orangefarbener Feststoff **31** in quantitativer Ausbeute erhalten.^[91]

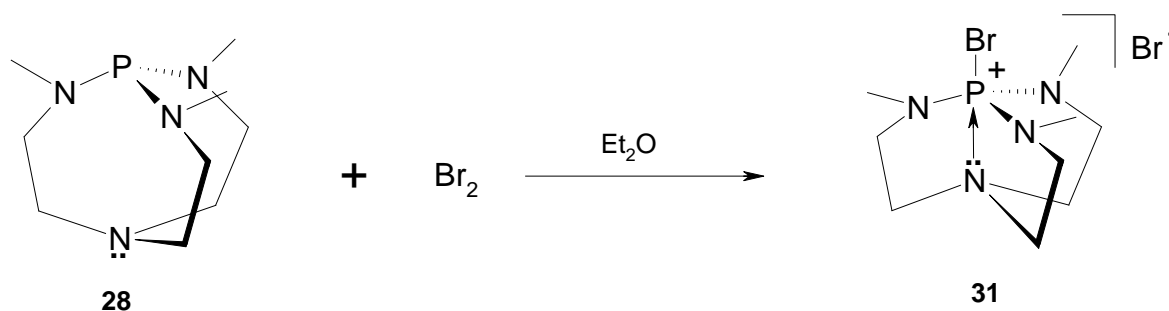


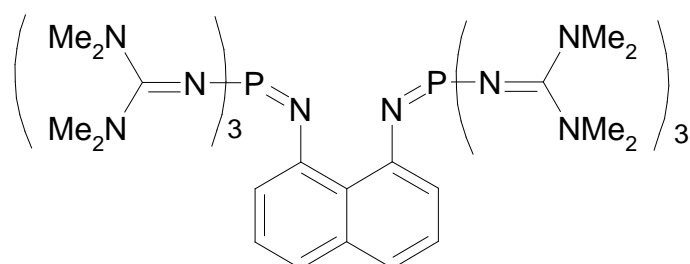
Abbildung 2.60: Azatran-typische intramolekulare N \rightarrow P Wechselwirkung am hypervalenten P-Atom.

Die Ähnlichkeiten der Verschiebungen der einzelnen Verbindungen im ^{31}P -NMR-Spektrum spiegeln sich auch in deren Struktur wider: Während **28** eine Phosphor-Verschiebung von 119.3 ppm aufweist und eine *pro*-Azatran-Struktur besitzt, haben die **30** bzw. **31** ($\delta = -10.6$ bzw. -10.3 ppm) den für ein Azatran typischen Aufbau mit transannularen P-N-Wechselwirkungen.^[89]

2.3.1.3 Tris-(tetramethylguanidino)phosphan und deren Derivate

Als ein weiterer Baustein zur Synthese superbasischer Verbindungen bietet sich das Tris-(tetramethylguanidino)phosphan **32** und dessen Derivate an. *Maksić et al.* haben vor einiger Zeit in einer DFT-Studie gezeigt, dass eine erhebliche Zunahme der Basizität erreicht werden

sollte, wenn die Dimethylamino-Gruppen des analogen Protonenschwammes **HMPN** durch Tetramethylguanidin- reste ersetzt werden.^[56]



1,8-Bis-[tris-(tetramethylguanidino)phosphazenylnaphthalin

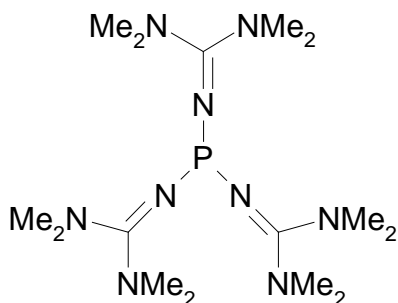
TMGPN (6)

$$pK_{BH^+}(\text{MeCN}) = 44.80 \text{ (theoretisch)}$$

Abbildung 2.61: Ein postulierter hyperbasischer Bisphosphazen-Protonenschwamm.^[56]

Die Ergebnisse der DFT-Berechnungen ergaben, dass **TMGPN 6** in der Gasphase eine sehr hohe Protonenaffinität (305.4 kcal/mol) und einen extrem hohen pK_{BH^+} -Wert von 44.8 (MeCN) aufweist,^[56] das heißt, dass **TMGPN** eine um 15 Größenordnung höhere Basizität als **HMPN** aufweisen sollte. Dieser Befund wird durch Arbeiten von *Schmutzler et al.* Unterstützt, wonach es bis jetzt auf Grund der außergewöhnlich hohen Basizität nicht gelungen ist, das neutrale Tris-(tetramethylguanidino)phosphan **32** darzustellen.^[92, 93]

Die für die in Abbildung 2.46 dargestellten Syntheserouten notwendigen P(III)- und P(V)-Bausteine sollten zunächst dargestellt werden Sowohl bei **27** als auch beim Azaphosphatran-Elektrophil **31** wurde zuerst das jeweilige Phosphan synthetisiert und in einer anschließenden Umsetzung mit elementarem Brom zum gewünschten Elektrophil umgesetzt.



Tris-(tetramethylguanidino)phosphan

32

Abbildung 2.62: Hypothetische Superbase Tris-(tetramethylguanidino)phosphan.

DFT-Rechnungen für **32** ergeben eine Gasphasen-Basizität von 267.1 kcal/mol und eine Protonenaffinität von 276.7 kcal/mol.^[92] Im Folgenden wurde die Synthese von *Schmutzler* nachvollzogen und versucht, die kationische Spezies **33** zu deprotonieren, um das freie Phosphan **32** zu erhalten.

Die Umsetzung von PCl_3 mit **HTMG** im Verhältnis 1:4 sowie die Reaktion von PCl_3 mit **TMS-TMG** im Verhältnis 1:2 oder 1:3 ergibt **33** anstelle der erwarteten Produkte **32** oder Cl-P(TMG)_2 .^[93] Alternative Reaktionen wie die Salzeliminierung an PCl_3 mit LiTMG führten zu keinem definierten Produkt.

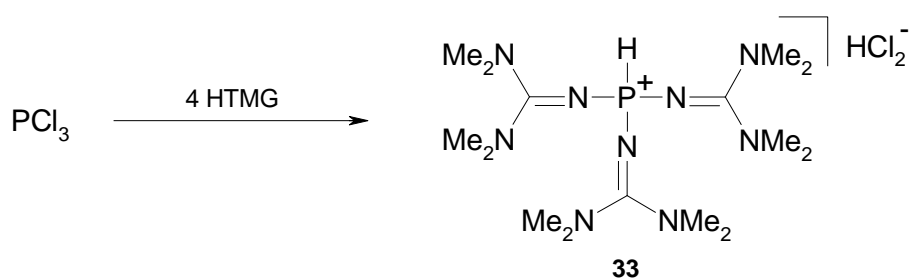


Abbildung 2.63: Umsetzung von PCl_3 mit Tetramethylguanidin.

Bei der in Abbildung 2.63 gezeigten Reaktion wurden vier Äquivalente an Tetramethylguanidin eingesetzt, um das nach dem nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms frei werdende HCl abzufangen. Es zeigte sich jedoch, dass die *in situ* entstandene freie Base des trisubstituierten Phosphans **32** in der Lage ist das Guanidinium-Kation zu deprotonieren. Daraus entsteht das Produkt **33**. Sehr interessant ist die Tatsache, dass die Umsetzung von PCl_3 mit **TMS-TMG** ebenfalls, wenn auch in geringerer Ausbeute, zum identischen Produkt führt. Obwohl das PCl_3 frisch destilliert eingesetzt wurde, scheinen Spuren von Wasser auszureichen, um Phosphonsäure (HPO(OH)_2) und Salzsäure zu bilden. Das gebildete Produkt **33** ist ein luftstabiler farbloser Feststoff und die Analyse des ^{31}P -NMR-Spektrums (81 Hz, CD_3CN , RT) von **33** ergibt ein Singulett bei -17.1 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum (300 Hz, CD_3CN , RT) ergeben die Protonen der Dimethylaminogruppen ein Singulett bei 3.07 ppm. Das Proton am Phosphoratom erscheint als ein Dublett bei 7.23 ppm mit einer P-H-Kopplungskonstante von 119.9 Hz. Schließlich wird ein breites Singulett bei 8.86 ppm für das Proton des Anions beobachtet.

Die Deprotonierung von **33** wurde mit verschiedenen Basen (u.a. MeLi, Natrium- bzw. LiHMDS, $\text{KO}t\text{Bu}$, Benzylkalium) getestet. Je nach Reaktionsbedingungen wurden entweder keine Umsetzung oder Zersetzungsreaktionen beobachtet. Der vielversprechendste Ansatz zur Deprotonierung von **33** war die Umsetzung des Kations mit Benzylkalium in THF. **33** wurde in THF suspendiert und zu dieser Suspension bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam eine rote Lösung von

Benzylkalium in THF getropft. Nach der Aufarbeitung erhielt man ein braunes Öl. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man zwei Singulets, ein breites Signal bei 87.79 ppm und ein scharfes Signal bei 3.76 ppm mit einem Verhältnis von 16 zu 1. Das breite Singulett bei 87.79 ppm kann einer P(III)-Verbindung wie **32** zugeordnet werden, während das andere Signal die für Tris-(tetramethylguanidino)phosphinoxid typische Verschiebung aufweist. Weitere analytische Untersuchungen wie die ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie ergaben kein definiertes Produkt. Also wurde das Rohrprodukt in Diethylether mit elementarem Brom umgesetzt, in der Hoffnung, dass eventuell vorhandenes **32** als ionisches $[\text{Br-P}(\text{TMG})_3]\text{Br}$ ausfällt. Es fiel jedoch kein Feststoff aus und nach dem Einengen der dunklen Reaktionslösung zeigte die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung mehrere Phosphor-Signale von 40 bis -10 ppm. In einer darauffolgenden Reaktion wurde der braune Rückstand aus der Deprotonierungsreaktion von **33** in THF mit 1,8-Diazidonaphthalin zur Reaktion gebracht, was allerdings nicht zum gewünschten Iminophosphoran-Protonenschwamm oder dessen Phosphazid-Derivat führte.

Da weder die freie Base noch ein Elektrophil von **33** dargestellt werden konnte, wurde ein direkter Austausch des Protons am Phosphoratom durch ein Halogen versucht. Als Halogenspender wurde *N*-Bromsuccinimid eingesetzt. Die Reaktion wurde in Dichlormethan durchgeführt und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Hierbei konnte kein Umsatz festgestellt werden. Um die Tris-(tetramethylguanidino)phosphaneinheiten als Strukturelemente im gewünschten Protonenschwamm zu verwirklichen, wurde deswegen die in der Literatur bekannte Verbindung Tris-(tetramethylguanidino)iminophosphoran **34**^[92] synthetisiert, um dieses Iminophosphoran in einer doppelten Kreuzkupplung mit 1,8-Diiodonaphthalin zu kuppeln.

Zuerst wurde das HBF_4 -Salz von **34** dargestellt. Ein Äquivalent PCl_5 wurde in Chlorbenzol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit sechs Äquivalenten **HTMG** versetzt und anschließend in das Reaktionsgemisch Ammoniak eingeleitet. Nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger NaBF_4 -Lösung aufgearbeitet und das Produkt **35** mit Dichlormethan extrahiert. Das HBF_4 -Salz des Guanidino-Phosphazens **35** wurde in einer Ausbeute von 83% als farbloser Feststoff isoliert.

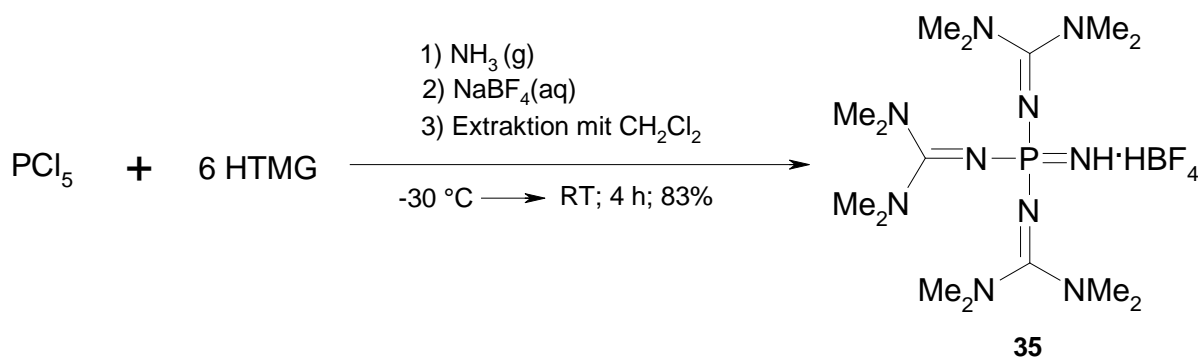


Abbildung 2.64: Darstellung des Guanidinophosphazenen-Salzes.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung (81 MHz, CDCl_3 , RT) zeigt, dass das Phosphoratom in **35** ein Singulett bei -10.7 ppm aufweist. Im ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , RT) ergeben die Protonen am Phosphazenenstickstoff ein breites Singulett bei 5.28 ppm. Die Protonen der Methylgruppen werden als ein Singulett bei 2.85 ppm beobachtet.

Bevor die Deprotonierung des Guanidinophosphazenen-Salzes **35** beschrieben wird, wird an dieser Stelle kurz ein Blick auf die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit **HTMG** geworfen. Prinzipiell sollte es möglich sein, PCl_5 mit einem Überschuß an **HTMG** zu $[(\text{TMG})_3\text{P-Cl}]\text{Cl}$ **36** umzusetzen, was möglicherweise ein geeignetes Elektrophil wäre, um es nach Syntheseroute **A** mit 1,8-Diaminonaphthalin zum Protonenschwamm umzusetzen. In der Literatur ist die Darstellung dieses *P*-Chlor-tris-(tetramethylguanidino)phosphoniumchlorids ohne weitere Angaben als Zwischenstufe für weitere Synthesen beschrieben worden.^[92, 94] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die in Abbildung 2.64 gezeigte Reaktion auch einmal direkt nach der Umsetzung von PCl_5 mit **HTMG** aufgearbeitet (das heißt, ohne Einleitung von Ammoniak und Versetzen mit NaBF_4) und auf eventuell vorhandenes $[(\text{TMG})_3\text{P-Cl}]\text{Cl}$ untersucht, jedoch gaben weder die NMR-spektroskopische noch die ESI-massenspektrometrische Untersuchungen Hinweise auf diese Verbindung oder davon abzuleitende Derivate.

Die Deprotonierung des HBF_4 -Salzes **35** erfolgt in DME unter Zugabe einer 1 M $\text{KO}t\text{Bu}$ -Lösung in DME bei -30 °C. Nach der Aufarbeitung konnte das freie Phosphazenen in 65%iger Ausbeute als leicht gelbes zähflüssiges Öl erhalten werden.

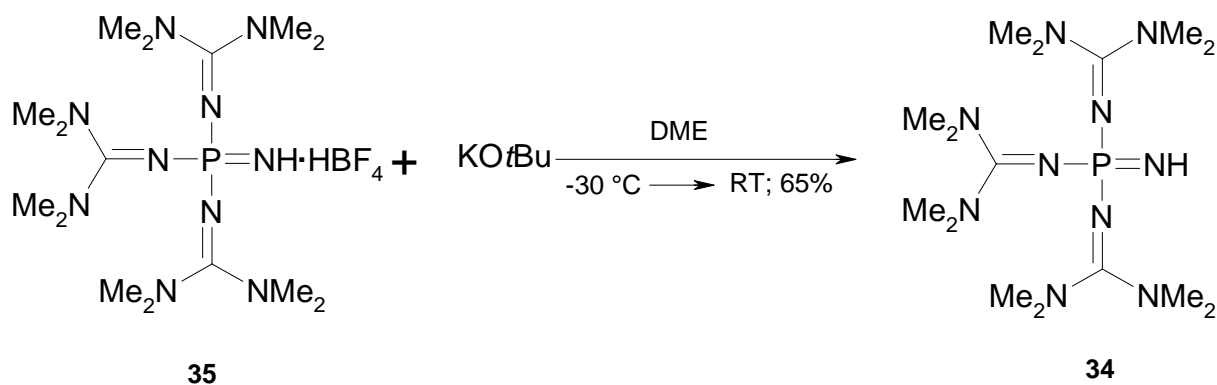


Abbildung 2.65: Darstellung des freien Guanidinophosphazens.

Das Guanidinophosphazene **34** zeigt ein Singulett bei 5.80 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum (81 MHz, C₆D₆, RT). Im ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₆D₆, RT) werden die Protonen der Methylgruppen als Singulett bei 2.87 ppm und das Proton am Stickstoffatom als breites Singulett bei 1.65 ppm beobachtet.

Da es nicht gelang, die Verbindungen **32** und **36** darzustellen, wurde versucht, **34** als Substrat für eine Kreuzkupplungsreaktion mit 1,8-Diiodonaphthalin zu verwenden, um zum gewünschten Protonenschwamm zu kommen.

2.3.2 Strategien zur Synthese neuer Bisphosphazene-Protonenschwämme

In Abbildung 2.46 wurden die drei Wege zur Synthese von Bisphosphazene-Protonenschwämmen zusammengefasst. Im weiteren Verlauf sollen die genaueren Bedingungen der einzelnen Syntheseschritte beschrieben werden.

Ähnlich wie bei der Darstellung von **HMPN** soll die Knüpfung der P-N-Bindung durch eine nukleophile Substitutionsreaktion an einer hypervalenten Phosphorspezies durchgeführt werden (Synthestrategie A). In Gegenwart einer Hilfsbase greifen die nukleophilen Aminofunktionen des 1,8-Diaminonaphthalins das elektrophile Phosphorzentrum an. Die Hilfsbase ist notwendig, da bei der ersten Substitution die verbleibende zweite Aminofunktion selber als Base dient und nicht abreagieren würde, solange sie protoniert ist. Der nach doppelter Substitution als kationische Verbindung vorliegende Protonenschwamm wird in einer anschließenden Reaktion mit einer starken anionischen Base dann in das freie Iminophosphoran überführt (s. Abbildung 2.66 und Kapitel 2.1.4).

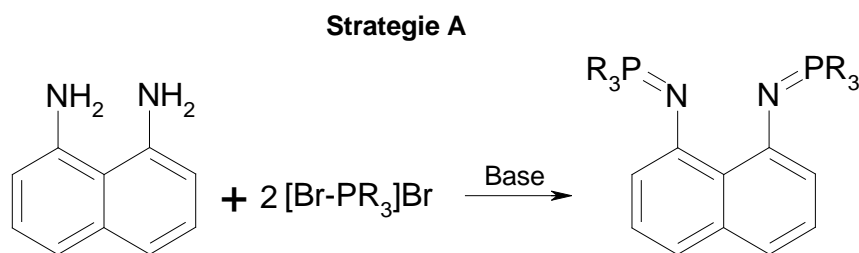


Abbildung 2.66: P-N-Knüpfung über eine nukleophile Substitutionsreaktion in Gegenwart von Basen.

Der zweite Weg führt über eine *Staudinger*-Reaktion am 1,8-Diazidonaphthalin (Synthesestrategie B). Die hierfür benötigten Phosphane wurden in Kapitel 2.3.1.1 und 2.3.1.2 beschrieben. Die Darstellung von 1,8-Diazidonaphthalin aus 1,8-Diaminonaphthalin ist literaturbekannt und im eigenen Arbeitskreis ist es gelungen, die Synthese mit leicht verbesserten Ausbeuten zu optimieren.^[95, 96]

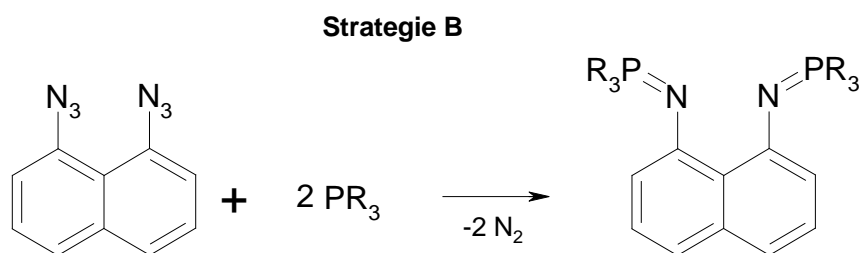


Abbildung 2.67: Staudinger-Reaktion zur Bildung eines neuen Bisphosphazen-Protonenschwammes.

Als dritte Methode wurden C-N-Kreuzkupplungsreaktionen herangezogen. Darunter fallen z.B. Reaktionen wie die *Ullmann*-Kupplung und die *Hartwig-Buchwald*-Reaktion (Synthesestrategie C). Bei der Synthese von (*S,S*)-**MPSIN** (s. Kapitel 2.2.1) zeigten *Bolm et al.*, dass in einer Stufe eine doppelte C-N-Kreuzkupplungsreaktion zwischen 1,8-Diodonaphthalin und Sulfoximin durchgeführt werden kann.^[34, 75, 83]

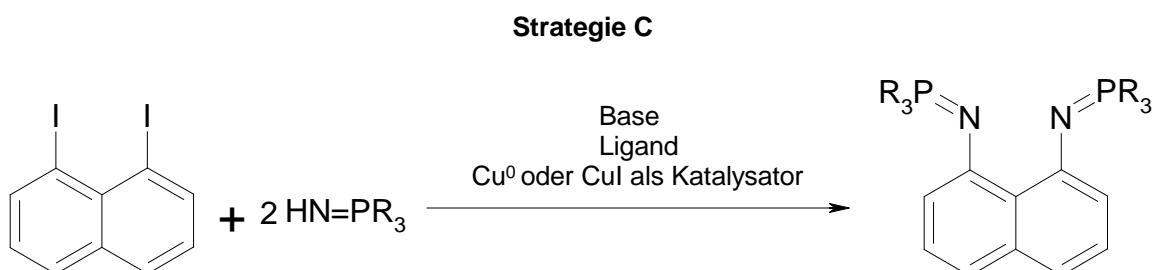


Abbildung 2.68: Darstellung von Bisphosphazen-Protonenschwämme mittels kupferkatalysierter doppelter Kreuzkupplungsreaktion zwischen Arylhalogenid und Phosphazen.

2.3.2.1 Synthesestrategie A: Substitutionsreaktionen

HMPN wurde durch eine nukleophile Substitutionsreaktion in Gegenwart einer Hilfsbase synthetisiert.^[23] Der allgemeine Reaktionsweg ist in Abbildung 2.69 dargestellt.

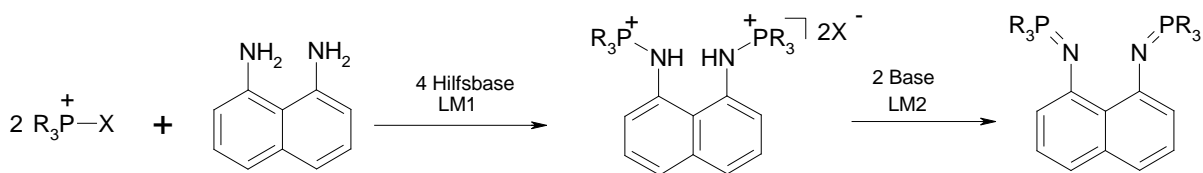


Abbildung 2.69: Allgemeine Synthesewege für Bisphosphazen-Protonenschwämme.

Für diese Art der Reaktion eignen sich **27** und **31** aus Kapitel 2.3.1.1 und 2.3.1.2. Bevor die eigentlichen Synthesen diskutiert werden, wird kurz die Löslichkeit von **27** und **31** in verschiedenen Lösungsmitteln beschrieben. Die etablierten Lösungsmittel sind Acetonitril, THF, Et₂O, Toluol, Chlorbenzol und Pyridin. **27** löst sich in jedem gängigem Lösungsmittel außer in THF und Et₂O, während **31** schlechtere Löslichkeit in etablierten Lösungsmitteln besitzt. In THF lassen sich sowohl **27** als auch **31** nicht unzersetzt lösen.

Die verwendeten Hilfsbasen können in zwei Kategorien eingeteilt werden: Die erste Kategorie beinhaltet Triethylamin, Pyridin und NaHMDS, während die zweite Kategorie Lithium, *n*-Butyllithium, Dibutylmagnesium, Kaliumhydrid und Kaliumphosphat umfasst. Es sei erwähnt, dass die Vorversuche meistens mit dem besser zugänglichen **27** statt mit **31** durchgeführt wurden.

Als Hilfsbase wurden vier Äquivalente Triethylamin mit einem Äquivalent **27** bzw. **31** jeweils in Chlorbenzol, Acetonitril, Toluol und Pyridin umgesetzt. In allen aufgeführten Lösungsmitteln bis auf Pyridin kommt es bei Raumtemperatur zum Umsatz beider Komponenten. Im ³¹P-NMR-Spektrum sind von 25 bis -15 ppm mehrere nicht interpretierbare Signale zu beobachten. Die gleiche Untersuchungsreihe wurde zu Vergleichszwecken mit **19** durchgeführt. Die Reaktivität der Phosphoniumbromide gegenüber den oben erwähnten Hilfsbasen ist in den jeweiligen Lösungsmitteln ähnlich. Bei der Darstellung von **HMPN** findet, die P-N-Verknüpfung zwischen dem Phosphonium-Salz und 1,8-Diaminonaphthalin statt, obwohl Triethylamin mit **19** reagiert und eventuell *in situ* entstandene Addukte möglicherweise die Ausbeute herabsetzen.

Die Tatsache, dass die Komponenten in Pyridin nicht reagieren, hat die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Deshalb wurden weitere Versuche durchgeführt: **27** wurde bei RT in Pyridin gelöst. Man beobachtet im ³¹P-NMR-Spektrum die beiden Dubletts des Eduktes **27** bei 26.5 ppm und 8.5 ppm. Wird die Probe zwei Stunden bei 60 °C gerührt, setzt eine Reaktion

ein und es entstehen im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 4.5 und 1.5 ppm zwei neue Dubletts. Die gleiche Untersuchung wurde in Chlorbenzol durchgeführt, wobei Pyridin als Hilfsbase eingesetzt wurde. Es wurden wieder zwei Dublettpaare von **27** beobachtet, neben unumgesetztem **27** entstanden bei 29.08 und 5.69 ppm zwei neue Dubletts. Daraus ist ersichtlich, dass Pyridin dem Phosphonium-Salz gegenüber unreaktiver ist als die übrigen Hilfsbasen aus Kategorie I.

Die weiteren NMR-Untersuchungen zeigten die Reaktionsfähigkeit zwischen 1,8-Diaminonaphthalin und dem Phosphonium-Salz **27**. Es wurden zwei Äquivalente des Phosphonium-Salzes (**27**) in Acetonitril vorgelegt und dazu langsam ein Äquivalent 1,8-Diaminonaphthalin in Acetonitril gegeben. Dabei fiel ein brauner Feststoff aus. Im ^{31}P -NMR-Spektrums wurde in der braunen Reaktionslösung **27** beobachtet. Nach der Abtrennung des Feststoffes wurde der Feststoff mittels ^1H -NMR-Spektrum das 1,8-Diaminonaphthalin beobachtet, während das **27** in der braunen Lösung blieb. Die gleiche Vorgehensweise folgte in Chlorbenzol und Toluol als Lösungsmittel. Nach Zugabe der zweiten Komponente wurde die Reaktionslösung schlagartig dunkelbraun, es fiel allerdings kein Feststoff aus. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen ohne weitere Hilfsbasen zeigten sowohl in Chlorbenzol als auch in Toluol keine Reaktion zwischen 1,8-Diaminonaphthalin und **27**.

Darauf aufbauend wurde versucht, die Syntheserouten von **HMPN** und **TMGN** auf neue Phosphazen- bzw. Phosphatranprotonenschwammssysteme zu übertragen, wie in Abbildung 2.69 gezeigt. Bei der Darstellung von **TMGN** und **DMEGN** setzt man als Lösungsmittel Acetonitril ein und verwendet für die weiteren Schritte wässrige 60%ige KOH-Lösung (**LM1** = Acetonitril, **LM2** = H_2O , **Base** = KOH in Abbildung 2.69). Bei den Synthesen von **DIAN** und **HMPN** wurden Chlorbenzol und NaHMDS in Toluol als Lösungsmittel bzw. Basen verwendet (**LM1** = Cl-Ph, **LM2** = Toluol, **Base** = NaHMDS in Abbildung 2.69). In Tabelle 2.13 sind die untersuchten Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 2.13: Reaktionen zwischen 1,8-Diaminonaphthalin und Phosphonium-Salzen in Gegenwart von Hilfsbasen der Kategorie I.

	Phosphonium-Salz	LM1	X Hilfsbase	Temp./Zeit	Base	LM2	Zeit
A	27	PhCl	4 Et ₃ N	120 °C/5 d	2 NaHMDS	Toluol	24 h
B	27	Acetonitril	4 Et ₃ N	80 °C/5 d	60%KOH	Wasser	24 h
C	27	PhCl	2 NaHMDS	120°C/24 h	2 NaHMDS	Toluol	24 h
D	27	PhCl	4 NaHMDS	120 °C/5 d	---	---	---
E	27	Pyridin	exc. Pyridin	110 °C/24 h	4 NaHMDS	Toluol	24 h
F	27	PhCl	4 Pyridin	120 °C/24 h	2 NaHMDS	Toluol	24 h
G	31	PhCl	4 Et ₃ N	120 °C/5 d	2 NaHMDS	Toluol	24 h
H	31	Acetonitril	4 Et ₃ N	80 °C/5 d	60%KOH	Wasser	24 h
I	31	PhCl	4 Et ₃ N	120 °C/5 d	2 LiHMDS	Toluol	24 h
J	31	Pyridin	exc. Pyridin	110 °C/24 h	4 NaHMDS	Toluol	24 h

Allgemein wurden die Reaktionen **A** bis **J** folgendermaßen durchgeführt: In **LM1** wurden ein Äquivalent 1,8-Diaminonaphthalin und zwei Äquivalente **Phosphonium-Salz** vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden X Äquivalente **Hilfsbase** gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für die angegebene Zeit erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in eine Lösung von zwei Äquivalenten **Base** in **LM2** gegeben und einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension über Celite abfiltriert, im Hochvakuum eingengt und der verbleibende Rückstand mit siedendem Hexan extrahiert. Um den Reaktionsverlauf zu kontrollieren, wurde in regelmäßigen Abständen aus der Reaktionslösung mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie Reaktionskontrolle betrieben. Um das gewünschte Produkt identifizieren zu können, wurde der jeweils zurückbleibende Rückstand nach der Aufarbeitung mittels ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht.

Als typisches Beispiel einer Reaktion kann folgender Ansatz betrachtet werden: Es wurde ein Äquivalent 1,8-Diaminonaphthalin in Chlorbenzol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden vier Äquivalente Et₃N zugegeben und anschließend wurde die Reaktionslösung eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Reaktionslösung wurde dann auf -25 °C heruntergekühlt und zu dieser Lösung eine gelbe Lösung von zwei Äquivalenten **27** in Chlorbenzol langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde schlagartig dunkelrot. Dann folgte aus der Reaktionslösung die erste ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle.

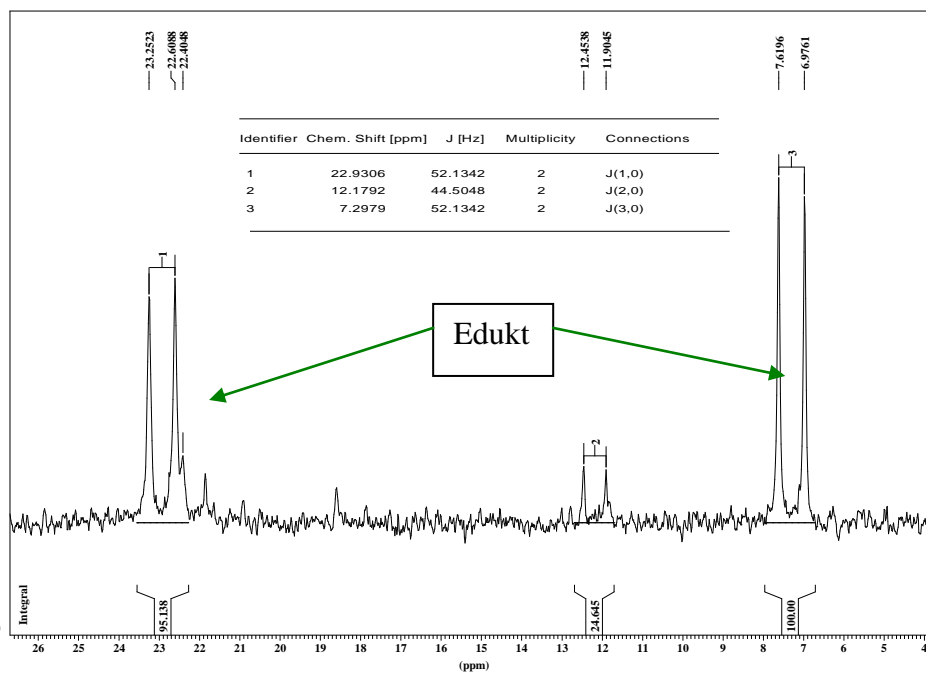


Abbildung 2.70: Das ^{31}P -NMR-Spektrum (81 MHz, RT) aus der Reaktionslösung von 1,8-Diaminonaphthalin mit **27 in Chlorbenzol in Gegenwart von Et_3N .**

Direkt nach der Zugabe der Phosphonium-Salz-Lösung beobachtet man die Bildung von zwei neuen Dubletts bei 12.17 ppm und bei 22.90 ppm, wobei das letztere mit geringerer Intensität unter dem Signal von **27** Signal (22.90 ppm) liegt. Das Verhältnis des Signals von **27** bei 12.17 ppm zum neu entstandenen Signal bei 7.29 ppm beträgt 4 zu 1. Die Reaktionslösung wurde anschließend über Nacht bei 60 °C gerührt.

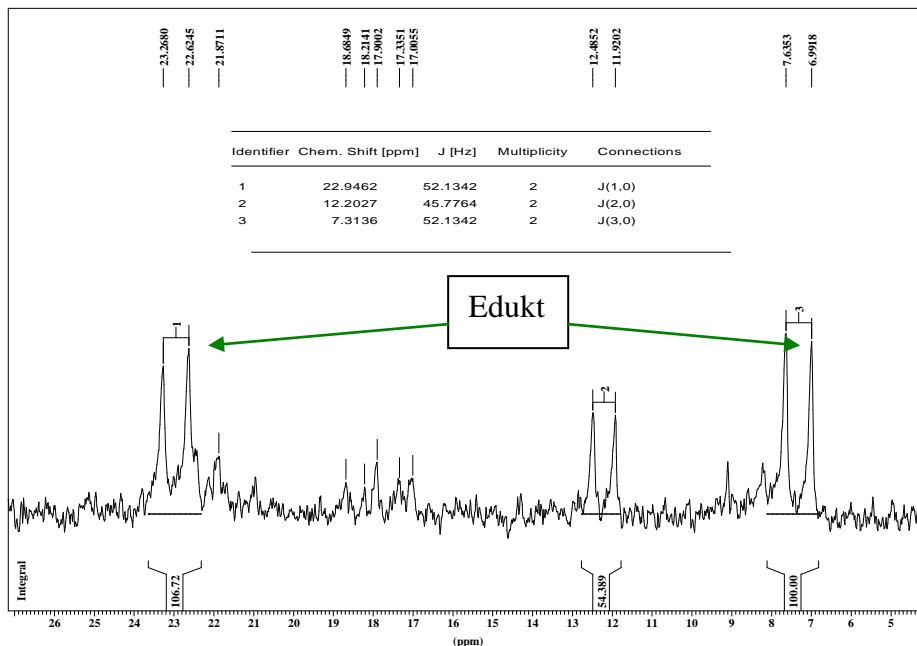


Abbildung 2.71: Das ^{31}P -NMR-Spektrum (81 MHz, Chlorbenzol, RT) der Reaktion nach weiteren 12 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Aus Abbildung 2.71 geht hervor, dass das Verhältnis zwischen Eduktpeak (7.30 ppm) und dem neuen Peak (12.20 ppm) zwei zu eins beträgt. Es entstehen außerdem zwischen 18.70 und 17.00 ppm neue Signale. Deshalb ließ man die Reaktionsmischung weiterhin bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ rühren, wobei in regelmäßigen Abständen Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie durchgeführt wurde. Schließlich wurde nach insgesamt 32 h keine weitere Veränderung des Reaktionsgemisches festgestellt.

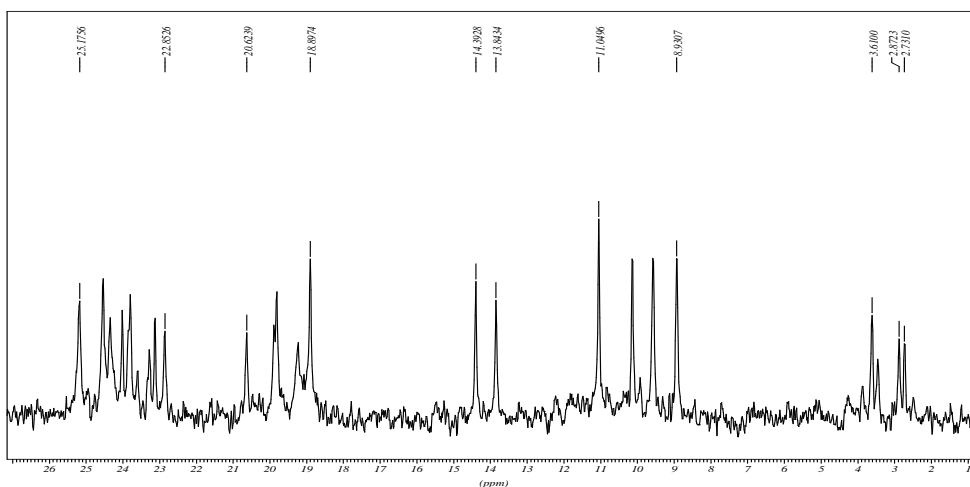


Abbildung 2.72: Das ^{31}P -NMR-Spektrum (81 MHz, Chlorbenzol, RT) der Reaktion nach ca. 32 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Reaktion wurde deshalb abgebrochen, und zu dieser Lösung wurden vier Äquivalente NaHMDS in Toluol zugegeben. Über Nacht wurde die grüne Lösung bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde ein rotes Öl isoliert. Es konnte nicht eindeutig belegt werden, dass das erwünschte Produkt isoliert erhalten wurde. Das isolierte Öl zeigte die in Abbildung 2.73 und 2.74 wiedergegebenen Spektren.

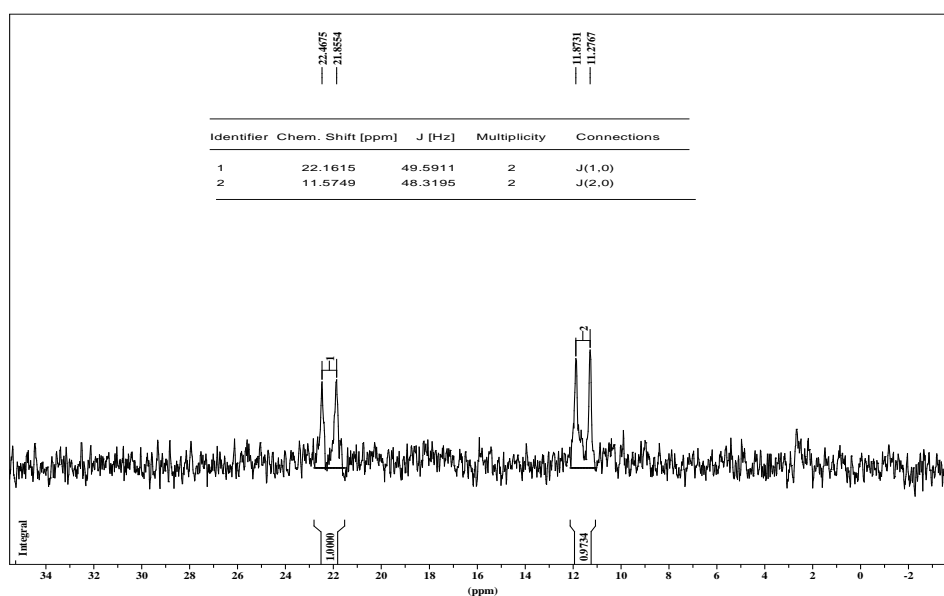


Abbildung 2.73: Das ^{31}P -NMR-Spektrum (81 MHz, CD_3CN , RT) des isolierten Öls.

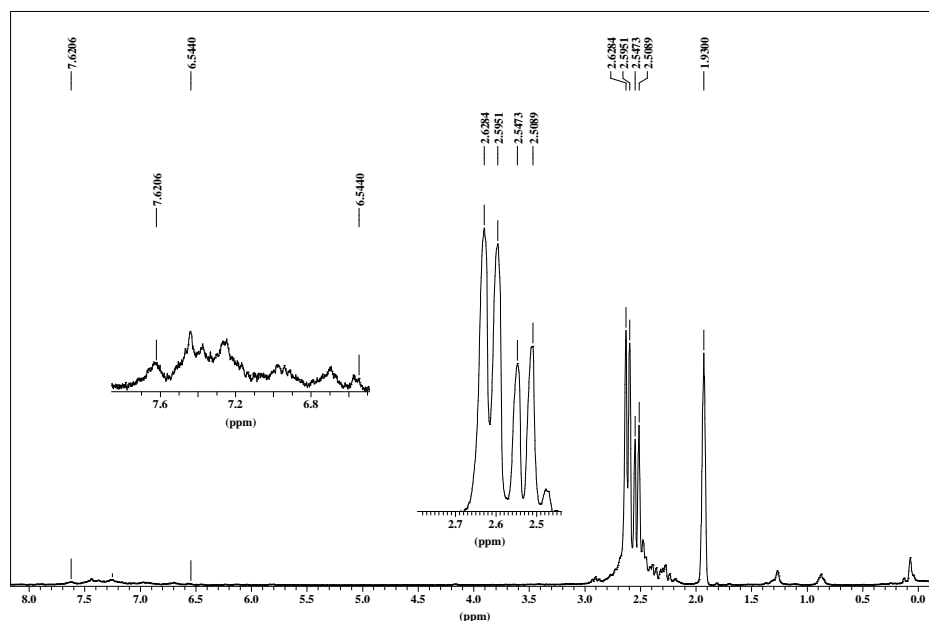


Abbildung 2.74: Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_3CN , RT) des isolierten Öls.

Im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abbildung 2.74) deuten die Verhältnisse der Integrale der Protonen des Naphthalins und der Dimethylaminogruppen darauf hin, dass die Verknüpfung durch die

Synthesestrategie **A** mit der Hilfsbase der Kategorie I zwischen **27** und 1,8-disubstituiertem Naphthalin nicht gelungen ist. Ein ESI-Massenspektrum lieferte keinen Hinweis auf das Produkt. Dieser Ansatz wurde stellvertretend für alle Ansätze aus der **Tabelle 2.13** ausgewählt und diskutiert. Die Variationen der Hilfsbase der Kategorie I und der Lösungsmittel führten zu ähnlichen Ergebnissen.

In der Kategorie II der Hilfsbasen wurden anorganische bzw. metallorganische Basen verwendet, deshalb hat man eine andere Reaktionsführung als in **Abbildung 2.69** verfolgt.

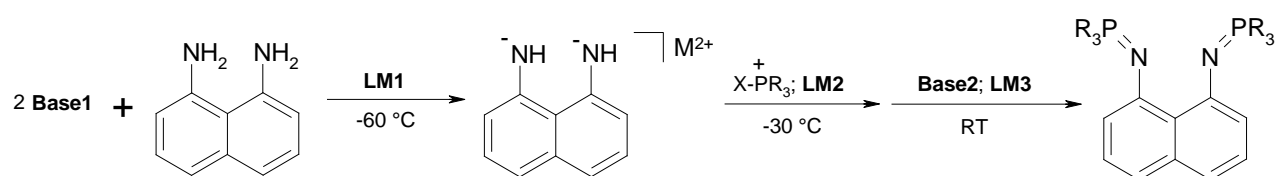


Abbildung 2.75: Reaktionsführung für die Basen der Kategorie II.

Bei dieser Syntheseroute wurde ein Äquivalent 1,8-Diaminonaphthalin in **LM1** gelöst und auf -60 °C gekühlt. Dazu wurde eine Lösung von **Base1** (zwei Äquivalente) in **LM1** langsam zugetropft. Anschließend wurde die Suspension auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit Et_2O gewaschen, der Rückstand in Lösungsmittel **LM2** aufgenommen und bei -30 °C eine Lösung von zwei Äquivalenten des **Phosphonium-Salzes** in **LM2** langsam hinzugegeben. Anschließend wurde die Suspension über Nacht gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mit **LM2** extrahiert. Zu dem Filtrat wurde eine Lösung aus zwei Äquivalenten **Base2** in **LM3** gegeben und über Nacht gerührt. Die entstandene Suspension wurde über Celite abfiltriert, im Feinvakuum getrocknet und mit heißem Hexan extrahiert. Alle Variationen der Reaktionsbedingungen sind in **Tabelle 2.14** aufgelistet.

Tabelle 2.14: Synthesen mit den Hilfsbasen der Kategorie II.

	Base1	LM1	Phosphonium-Salz	LM2	Base2	LM3
A	Li	Toluol	27	Aceton	NaHMDS	Toluol
B	Li	Toluol	27	Toluol	NaHMDS	Toluol
C	MgBu_2^*	THF	27	Acetonitril	NaHMDS	Toluol
D	BuLi	Hexan	27	Toluol	NaHMDS	Toluol
E	KH	THF	27	Acetonitril	NaHMDS	Toluol
F	$4\text{ K}_3\text{PO}_4$	CH_3CN	27	Acetonitril	---	---

* 1.00 eq. MgBu_2

Solche P-N-Bindungsknüpfungen am fünfwertigen Phosphoratom mithilfe von metallorganischen Basen wurden im Rahmen der Dissertationen in unserem Arbeitskreis häufig untersucht und zeigten bislang jedes Mal einen unselektiven Verlauf.^[97, 98] Trotzdem wurden solche Ansätze vollständigshalber durchgeführt.

Es konnte kein neuer Phosphazen-Protonenschwamm über diese Syntheseroute dargestellt werden. Die oben ausgeführten Reaktionen sind alle unselektiv. Deshalb wurden andere Strategien verfolgt.

2.3.2.2 Synthesestrategie B: Staudinger-Reaktion

Eine weitere etablierte Methode zur Darstellung von Iminophosphoranen ist die *Staudinger-Reaktion*. Azide reagieren mit Phosphenen über Anlagerungsprodukte (Phosphazid) unter Stickstoffabspaltung zum Iminophosphoran.^[99]

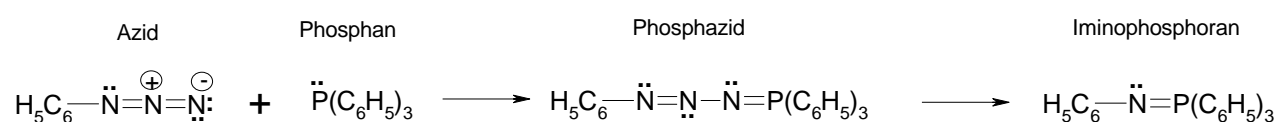


Abbildung 2.76: *Staudinger-Reaktion*.

Die Reaktion erfolgt in zwei Schritten. Durch die elektrophile oxidative Additionsreaktion greift das nichtbindende Elektronenpaar des Phosphoratoms im ersten Schritt am endständigen Stickstoff des eingesetzten Azids an und bildet dabei entweder ein *cis*- oder ein *trans*-konfiguriertes Phosphazid (Triazenidophosphoran) aus. Welches der beiden Intermediate gebildet wird, hängt von den Resten R ab. In der Regel stehen *cis*- und *trans*-Form im thermodynamischen Gleichgewicht.

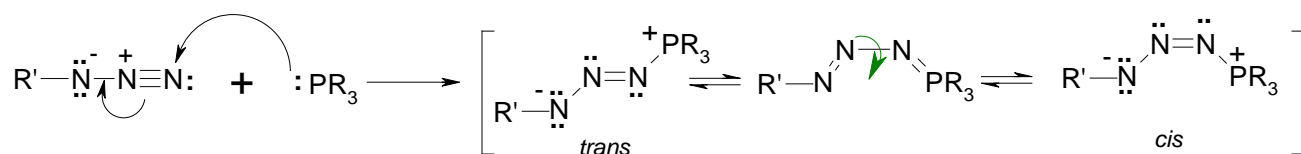


Abbildung 2.77: Bildung des Phosphazids.

Die *cis*-Form liefert die reaktive Konformation, die über einen viergliedrigen Übergangszustand unter Abspaltung von molekularem Stickstoff das gewünschte Phosphazen ergibt.^[7, 100, 101]

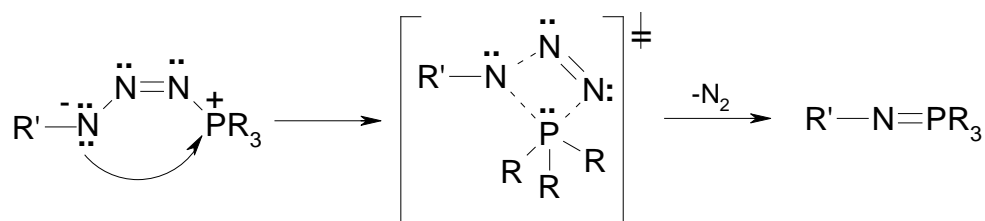


Abbildung 2.78: Bildung des Phosphazens unter Stickstoffabspaltung.

In Kapitel 2.3.1 wurden neben den Phosphonium-Salzen auch deren Vorläufer vorgestellt. Der Vorläufer von *P*-Brom-*N,N,N',N'*-tetramethyl-*[N''*-tris-(dimethylamino)phosphoranyliden]-phosphorsäuretriamidinium bromid (**27**) ist *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*[N''*-tris-(dimethylamino)-phosphoranyliden]phosphorsäure triamid **26**, von *P*-Brom-2,8,9-trimethyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phospha-bicyclo[3.3.3]undecanyl bromid **31** ist 2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phospha-bicyclo[3.3.3]undecan **28** der Vorläufer und von *P*-Brom-tris-(dimethylamino)phosphonium-bromid **19**^[23] ist Tris-(dimethylamino)phosphan **21**, das käuflich erworben wurde (FLUKA).

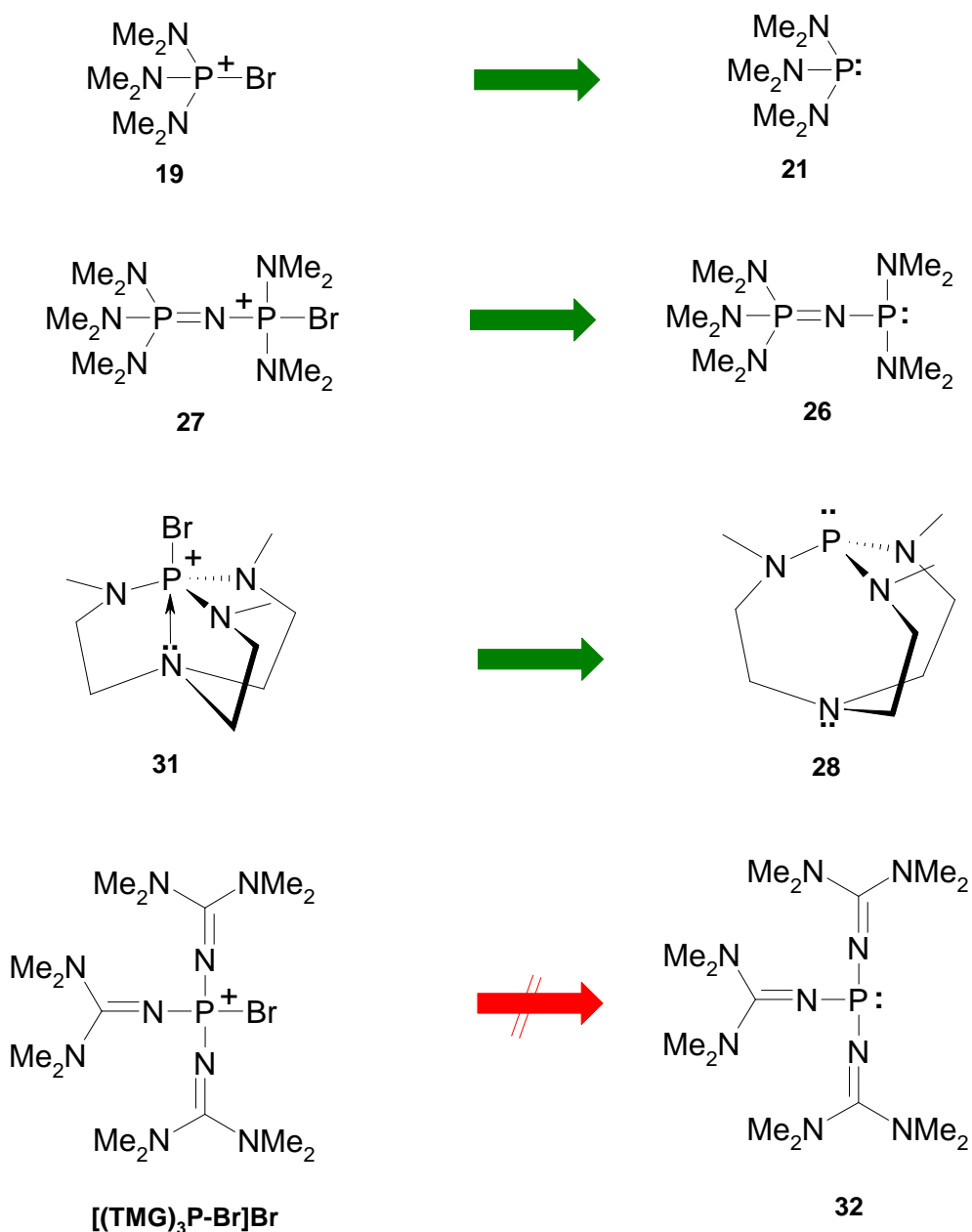


Abbildung 2.79: Retrosynthese der Phosphonium-Salze und der zugrunde liegenden Phosphor(III)-amid-Verbindungen. Rote Pfeile bezeichnen unzugängliche Wege.

Bis auf **32** konnten die in Abbildung 2.79 gezeigten Phosphor(III)-amide in reiner Form dargestellt werden. Für die Synthese von 1,8-Diazidonaphthalin **20** wurde die von *Stephans et al.*^[96] durchgeführte Herstellung von 2,6-Diisopropylphenylazid aus 2,6-Diisopropylphenylamin über das Diazokation übernommen. Der analoge Reaktionsweg wurde für die Darstellung von **20** gewählt, wobei die Aufarbeitung modifiziert wurde.

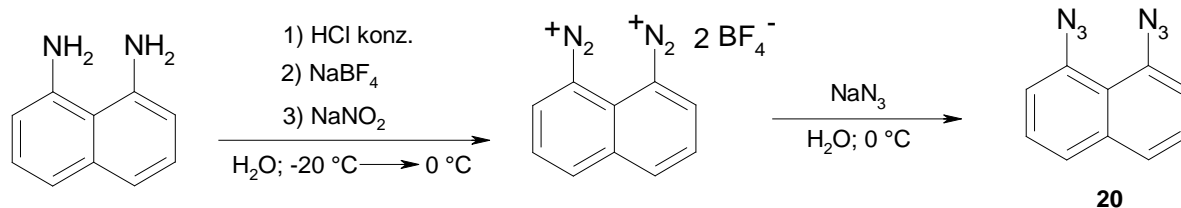


Abbildung 2.80: Syntheseweg zu **20**.

1,8-Diaminonaphthalin wurde aus Toluol umkristallisiert und anschließend sublimiert. Da die Rührstärke und -geschwindigkeit während der Reaktion entscheidend für die Ausbeute sind, muss eine gute Rührleistung gewährleistet sein. Außerdem sollte darauf geachtet werden, dass, da man in der Kälte und im wässrigen Medium arbeitet, die Reaktionsmischung nicht einfriert, die Temperatur aber auch 0 °C nicht überschreitet. Im Laufe der Reaktion kommt es zu einem starken Schäumen, daher ist es wichtig, dass die Reaktionsmischung in einem nicht zu kleinem Reaktionsgefäß sehr gut gerührt wird. Weitere Einzelheiten sind in Kapitel 4.7.3.1 aufgelistet. Es wurde **20**, ein blaßgelber, schuppenartiger, sehr voluminöser und lichtempfindlicher Feststoff in 27%iger Ausbeute erhalten.

Eine weitere Methode, 1,8-Diazidonaphthalin in besserer Ausbeute zu erhalten, ist die Umsetzung von 1,8-Diaminonaphthalin mit *n*-BuLi in Gegenwart des Azido-tris-(diethylamino)phosphonium bromids **39**.^[102] Mit **39** können Lithiumderivate der aromatischen, aliphatischen, alizyklischen primären Amine bei tiefen Temperaturen in die Azide überführt werden (s. Abbildung 2.81).^[103] Nachteile dieser Methode sind die aufwändige Synthese und die kostenintensiven Ausgangssubstanzen von **39**. Daher wurde die erstgenannte Methode mit kostengünstigeren Ausgangssubstanzen zur Darstellung von **20** gewählt (s. Abbildung 2.80).

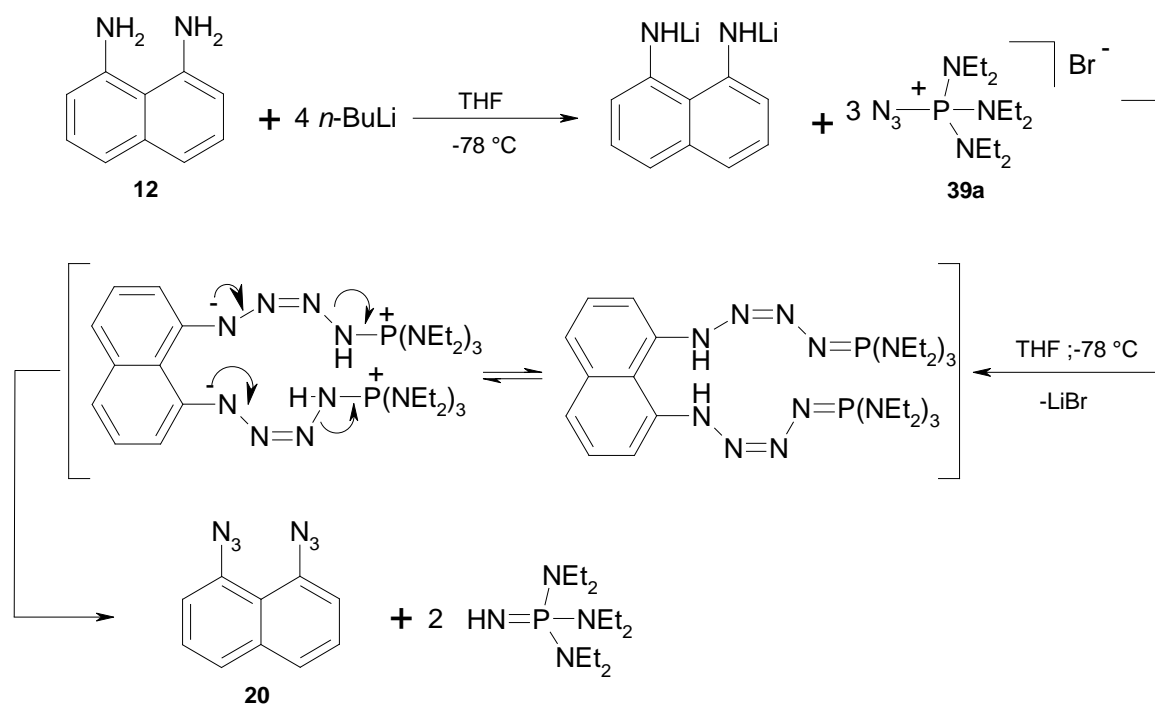


Abbildung 2.81: Eine weitere Synthesemethode für 1,8-Diazidonaphthalin.

Umsetzung des 2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan 28 mit 1,8-Diazidonaphthalin zu APAN (7)

Die Umsetzung von 28 mit 20 wurde in einer Glove-Box in THF durchgeführt. Ein Äquivalent 1,8-Diazidonaphthalin wurde in THF vorgelegt und zwei Äquivalente 28 hinzugegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich intensiv gelb. Nach der Aufarbeitung (s. Kapitel 2.3.2.2) wurde in 90%iger Ausbeute ein gelber Feststoff erhalten.

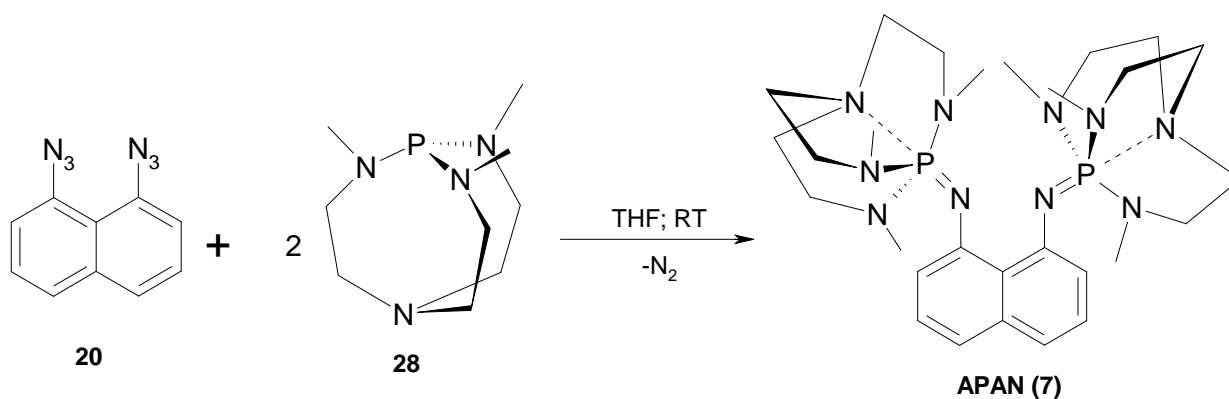


Abbildung 2.82: Der zweite Iminophosporan-Protonenschwamm APAN.

Die NMR-spektroskopische Analyse von **7** ergibt, dass das Phosphoratom eine chemische Verschiebung von 38.30 ppm (81 MHz, CD₃CN, 25 °C) besitzt und das zu erwartende Singulett zeigt, da die beiden Azaphosphatrangruppen äquivalent sind. Das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) von **7** zeigt, dass drei Methylgruppen eine chemische Verschiebung von 2.77 ppm in Form eines Dubletts ergeben. Die P-H-Kopplungskonstante beträgt dabei 7.9 Hz. Die analogen Werte betragen beim Ausgangsstoff **28** 2.60 ppm und ³J_{P-H} = 7.8 Hz. Im ¹H-NMR-Spektrum treten die Protonen der N_{ax}-CH₂-Gruppen und der N_{eq}-CH₂-Einheiten jeweils als breites Multipllett auf. Die Protonen der N_{ax}-CH₂-Gruppen besitzen eine chemische Verschiebung von 2.95 ppm, während die der N_{eq}-CH₂-Einheiten eine chemische Verschiebung von 2.82 ppm aufweisen. Die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome des Naphthalinrings erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 7.57 ppm (³J_{H-H} = 7.9 Hz). Die *meta*-ständigen Wasserstoffatome haben eine chemische Verschiebung von 7.31 ppm und zeigen ein *pseudo*-Triplet. Die Kopplungskonstante beträgt 7.7 Hz. Die *para*-ständigen Wasserstoffatome bei 6.87 ppm ergeben ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 7.2 Hz. Das in Abbildung 2.82 postulierte Produkt lässt sich mit weiteren analytischen Methoden wie APCI-Massenspektrometrie belegen. Im Massenspektrum wird die protonierte Form des Molpeaks (60%) beobachtet. Weitere Fragmente können ebenfalls sinnvoll zugeordnet werden.

Protonierung von APAN

Ein Äquivalent APAN wurde in THF bei RT mit (CF₃SO₂)₂NH umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein grau-weißer Feststoff mit quantitativer Ausbeute isoliert.

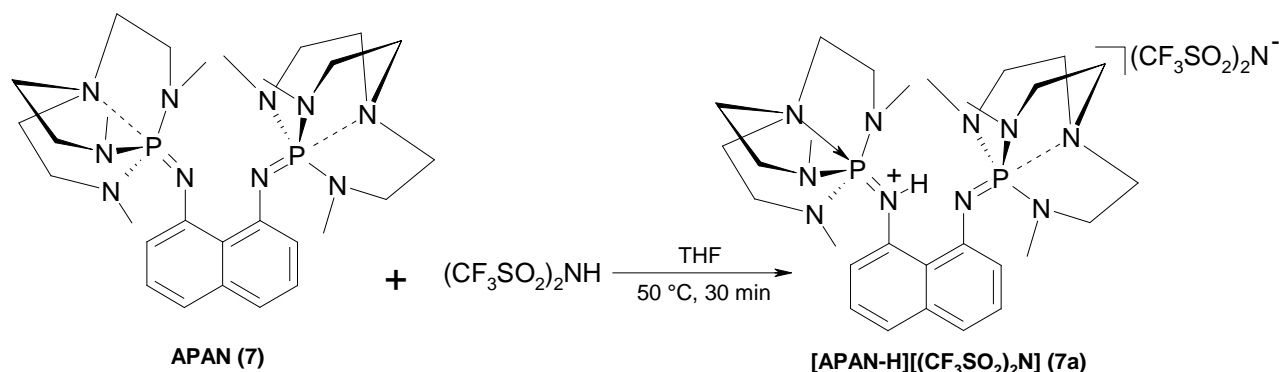


Abbildung 2.83: Protonierungsreaktion von APAN (7).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (162 MHz, CD_3CN , 230 K) von **7a** werden im Gegensatz zu der konjugierten Säure von **HMPN** ($\delta = 33.9 \text{ ppm}$)^[23] zwei Singulets bei 22.78 ppm und 6.78 ppm beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass durch Protonierung der freien Base die beiden Phosphoratome nicht mehr äquivalent sind. Da die konjugierte Säure von **APAN** (**7a**) sowie **APAN** (**7**) noch nicht strukturell charakterisiert wurden, kann im Moment über mögliche Ursachen für die Inäquivalenz nur spekuliert werden. So könnte die Inäquivalenz der beiden Phosphoratome auf einen unterschiedlichen Wechselwirkungsgrad des freien Elektronenpaares des apikalen Stickstoffatoms mit dem jeweiligen Phosphoratom (Brückenkopfatom) der beiden Azaphosphatrankäfige in **7a** zurückgeführt werden. Durch die Protonierung des Stickstoffatoms der P-N-Bindung ist die transannulare Wechselwirkung in der Käfigstruktur des Azaphosphatrans viel stärker ausgeprägt, sodass eine vergleichsweise starke dative Bindung zwischen dem apikalen Stickstoffatom und dem Brückenkopfatom entsteht, während diese transannulare Wechselwirkung beim zweiten Azaphosphatran (nicht protoniert) schwächer ist. Daraus folgt, dass die konjugierte Säure von **APAN** zwei unterschiedliche Azaphosphatranreste besitzt: Die eine tripodale Struktur in Position 8 des Naphthalinrings besitzt Atrancharakter, während die andere in Position 1 des Naphthalinrings ein *quasi*-Atran darstellt (vgl. Abbildung 2.56).

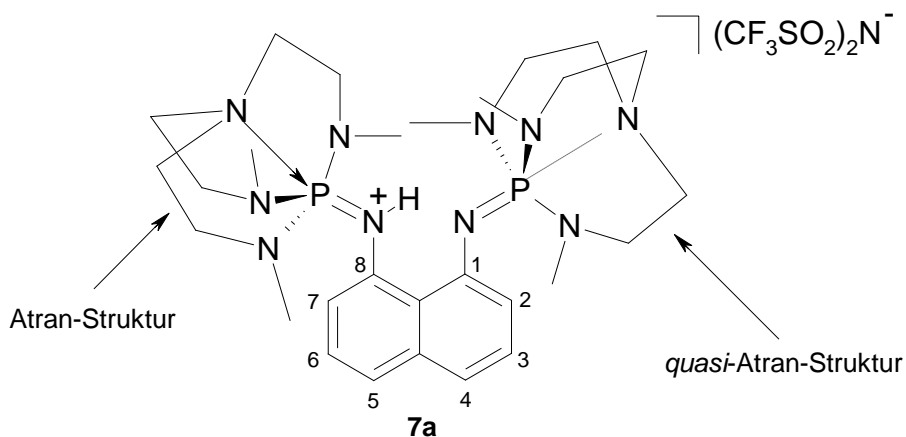


Abbildung 2.84: Strukturelemente der beiden Phosphatranreste in 7a.

Im ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_3CN , 230 K) wird das NH-Proton bei 13.26 ppm als Dublett von Dublett mit einer P-H-Kopplungskonstanten von 4.8 Hz beobachtet. Weiterhin ergeben die neun Protonen der Methylgruppen eines Phosphatranrestes von $[\text{APAN-H}]^+$ eine chemische Verschiebung von 2.77 ppm in Form eines Dubletts mit einer P-H-Kopplungskonstanten von 9.5 Hz, während für die freie Base **APAN** (**7**) ein Dublett für die 18 Protonen der Methylgruppen beider Azaphosphatrangruppen beobachtet wird. Des Weiteren werden zwei breite Multipletts im Bereich von 3.03 und 2.98 ppm sowie im Bereich von 2.80

und 2.75 ppm beobachtet, die die Protonen der N_{ax} -CH₂-Gruppen, der N_{eq} -CH₂-Einheiten und der übrigen Methylgruppen umfassen. Im aromatischen Bereich werden drei Signale beobachtet: Die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome des Naphthalinringes haben im ¹H-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 7.23 ppm. Die *meta*-ständigen Wasserstoffatome erscheinen zwischen 7.13 und 7.04 ppm. Die *para*-ständigen Wasserstoffatome besitzen eine chemische Verschiebung von 6.90 ppm.

Abschließend wurde in einem NMR-Experiment in CD₃CN festgestellt, dass die freie Base **APAN** (**7**) in der Lage ist, die konjugierte Säure von **TMGN** ($pK_{BH}^+(MeCN) = 25.1^{[15]}$) vollständig zu deprotonieren. Allerdings geht **APAN** mit der konjugierten Säure von **HMPN** ($pK_{BH}^+(MeCN) = 29.9^{[23]}$) in Acetonitril keine Säure-/Base-Reaktion ein. Sofern der Grund hierfür nicht in der zu hohen Aktivierungsenergie des Protonenaustausches liegt, sollte die Basizität von **APAN** in Acetonitril zwischen **TMGN** und **HMPN** liegen. Dieser Befund stimmt nicht mit den DFT-Rechnungen von *Prof. Z. B. Maksić* überein, denen zu Folge die Protonenaffinität von **APAN** in der Gasphase um 4 kcal/mol höher ist als diejenige von **HMPN** (PA = 274 kcal/mol).

Es ist notwendig, weitere physikalische, strukturelle und chemische Eigenschaften von **APAN** zu untersuchen. Neben dem Hydrolyseverhalten und der Nukleophilie gegenüber Elektrophilen sollten in zukünftigen Arbeiten die thermodynamische Basizität (pK_{BH}^+ -Wert) und die kinetische Aktivität des zweiten Iminophosphoran-Protonenschwammes untersucht bzw. bestimmt werden.

Umsetzung von 1,8-Diazidonaphthalin mit den Phosphor(III)-amiden **21** und **26**

1,8-Diazidonaphthalin **20** wurde mit den **21** und **26** in THF umgesetzt (s. Abbildung 2.82). Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in der Glove-Box durchgeführt. Ein Äquivalent 1,8-Diazidonaphthalin wurde in THF vorgelegt und zwei Äquivalente des jeweiligen Phosphor(III)-amids zugegeben. Bei allen Reaktionen verfärbten sich die Reaktionslösungen intensiv gelb. Nach der Aufarbeitung (s. Kapitel 4.7.3.3 und 4.7.3.4) isoliert man jeweils mit quantitativer Ausbeute einen gelben Feststoff, der dem jeweiligen Phosphazid entspricht.

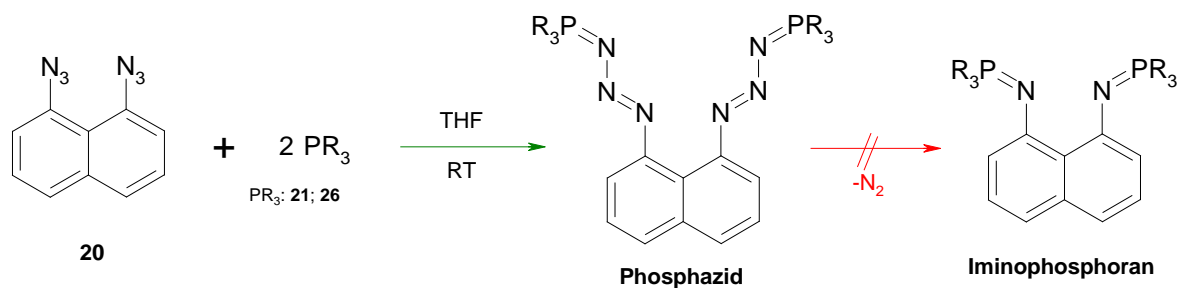


Abbildung 2.85: Umsetzung von **20** mit Phosphor(III)-amid (**21,26**) bei Raumtemperatur. Rote Pfeile bezeichnen unzugängliche Wege.

Die ^{31}P -NMR-Spektren (CD_3CN , 81 MHz, 25 °C) der Phosphazide zeigen, dass die Phosphoratome chemisch wie auch magnetisch äquivalent sind.

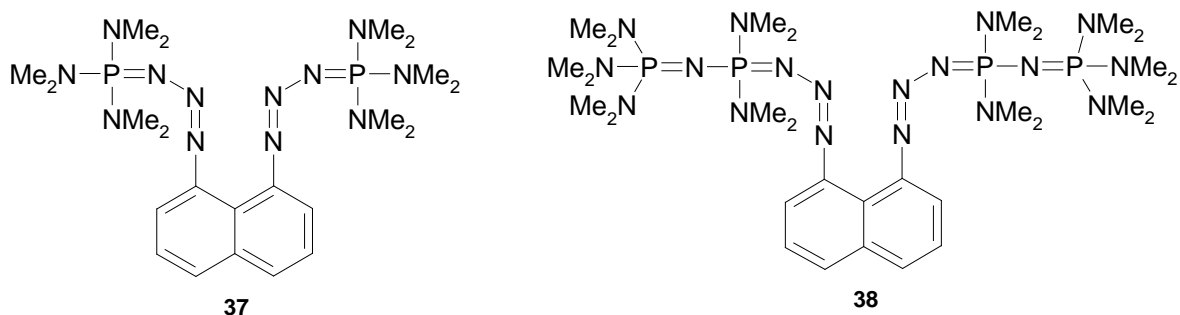


Abbildung 2.86: Neue Phosphazid-Verbindungen.

Die chemische Verschiebung des Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum beträgt bei **37** 43.01 ppm, während bei der Zielverbindung **HMPN** dieser Wert bei 17.80 ppm^[23] liegt. Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums (CD_3CN , 300 MHz, 25 °C) von **37** zeigt, dass die sechs Methylprotonen der Dimethylamino-Gruppen ein Dublett bei 2.72 ppm mit einer P-H-Kopplungskonstante von 9.1 Hz ergeben. Diese chemische Verschiebung und die Kopplungskonstante sind etwas anders als die von **HMPN**, wo ein Dublett bei 2.68 ppm mit einer P-H-Kopplungskonstante von 9.3 Hz erhalten wird.^[23] Die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome des Naphthalinringes ergeben bei 7.61 ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 7.4 Hz. Die *meta*-ständigen Wasserstoffatome haben eine chemische Verschiebung von 7.34 ppm und zeigen ein pseudo-Triplett anstelle des erwarteten Dubletts eines Dubletts. Die Kopplungskonstante beträgt 7.4 Hz. Zuletzt lassen sich bei 6.17 ppm die *para*-ständigen Wasserstoffatome mit einer Kopplungskonstante von 7.0 Hz detektieren.

Der nächste Vertreter der dargestellten Phosphazide ist **38**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (81 MHz, CD_3CN , 25 °C) von **38** zeigt, dass das Phosphoratom der $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ -Gruppe eine chemische Verschiebung von 25.90 ppm in Form eines Dubletts ergibt. Die P-P-Kopplungskonstante $^2J_{\text{PP}}$ beträgt dabei 52.1 Hz. Das Phosphoratom der $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppe zeigt ein Dublett bei

21.20 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_3CN , 25 °C) spalten die vier Methylgruppen der $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppe als Dublett bei 2.69 ppm mit einer H-P-Kopplungskonstante von 9.6 Hz auf. Die sechs Methylgruppen der $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ -Gruppe sind stärker hochfeldverschoben (2.60 ppm) als die vier $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ -Methylgruppen. Es wird ebenfalls ein Dublett beobachtet, dessen H-P-Kopplungskonstante bei 10.2 Hz liegt. Das Aufspaltungsmuster und die chemischen Verschiebungen der Protonen des Naphthalinsystems sind analog zu **37**. Demnach liegt die chemische Verschiebung der *ortho*-ständigen Wasserstoffatome bei 7.47 ppm in Form eines Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 8.1 Hz. Die *meta*-ständigen Wasserstoffatome treten bei 7.27 ppm als *pseudo*-Triplett mit einer Kopplungskonstante von 7.7 Hz auf. Die *para*-ständigen Wasserstoffatome werden als Dublett bei 6.98 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.2 Hz beobachtet. Alle zwei Phosphazid-Naphthalin-Verbindungen zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum ähnliche Signale. Desweiteren beobachtet man im ESI-Massenspektrum das Molekülpeak (100%) mit zugehöriger Isotopenverteilung.

Molekülstruktur des Phosphazids (38)

Es wurden Einkristalle von **38** aus THF gewonnen, die für die Kristallstrukturbestimmung geeignet waren. Der hieraus gewonnene Datensatz ist im Anhang zu finden. Das Resultat der Kristallstrukturanalyse von **38** ist in Abbildung 2.87 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.15 aufgelistet.

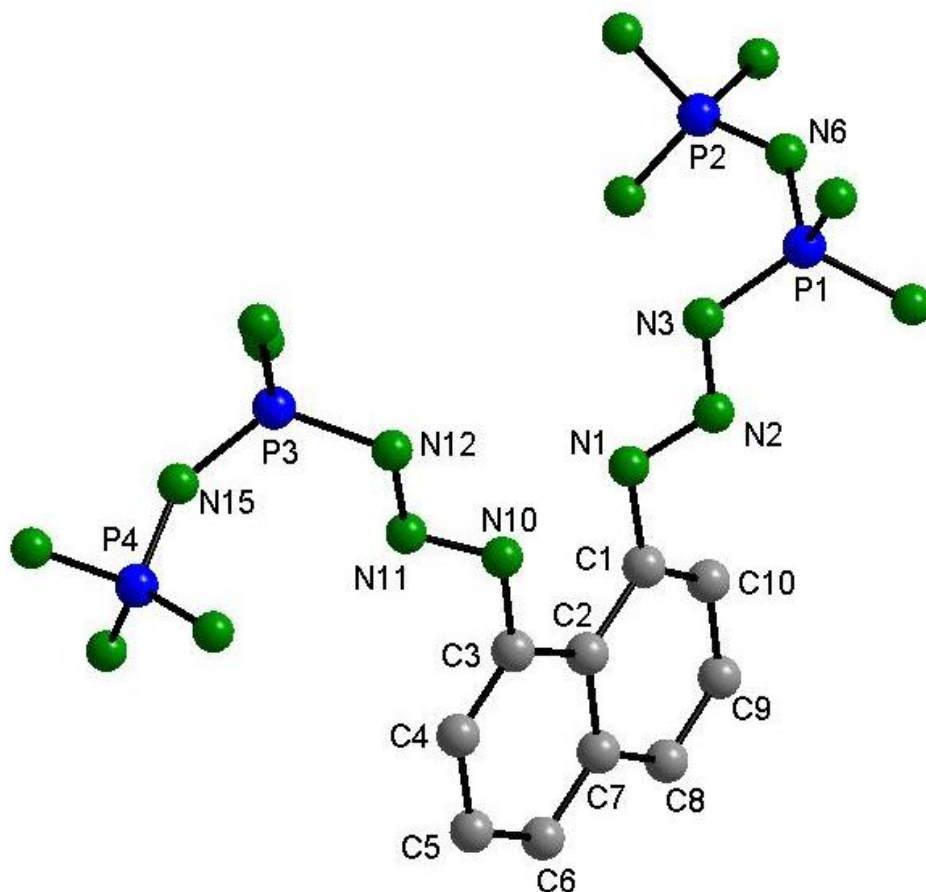


Abbildung 2.87: Molekülstruktur des Bisphosphazid-Protonenschwamms 38. Die C-Atome der Methylgruppen der Diaminogruppen am P4-Atom sind fehlgeordnet. Die an P4-Atom gebundenen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellten Dimethylaminogruppen zeigen bzgl. des C21-Atoms eine Fehlordnung von 70.5% zu 29.5% und bzgl. des C25-Atoms von 53.6% zu 46.4%.

Der Kristallstrukturanalyse kann entnommen werden, dass nach dem nukleophilen Angriff des nichtbindenden Elektronenpaars des Phosphor(III)-amid auf das endständige Stickstoffatom des Azids ein *trans*-konfiguriertes Phosphazid gebildet wird. Aus Abbildung 2.87 geht weiter hervor, dass die C3-N10-N11-N12-P2- bzw. C1-N1-N2-N3-P1-Stränge eine *trans*-Konfiguration an der N=N-Bindung einnehmen. Dadurch kann der in Abbildung 2.78 gezeigte viergliedrige Übergangszustand und damit die folgende Bildung der Phosphazeneinheit durch Stickstoffeliminierung nicht eintreten. In der Literatur zeigen die Kristallstrukturanalysen anderer Phosphazide, dass die *trans*-Konfiguration bevorzugt bei großen Resten am Phosphoratom gebildet wird. Kleine Substituenten hingegen fördern die Bildung der Intermediats mit *cis*-Konfiguration.^[101]

In den Moleküleinheiten C1-N1-N2-N3 bzw. C3-N10-N11-N12 sind die kürzesten N-N-Abstände N1-N2 bzw. N10-N11 mit 130.5 bzw. 128.6 pm. Somit trägt die neutrale mesomere Grenzformel B (s. Abbildung 2.88) mehr zum Grundzustand bei als die zwitterionische Form

A. Hinzu kommt, dass die Diederwinkel P1-N3-N2-N1 (174.2°) bzw. P2-N12-N11-N10 (168.2°) eine nahezu planare *trans*-Anordnung zeigen. Aus diesem Grund können die zwischen N1-N2 bzw. N10-N11 befindlichen π -Elektronen über die P1-N3-N2-N1- bzw. P2-N12-N11-N10-Ketten eine zusätzliche Stabilisierung durch Konjugation erfahren.

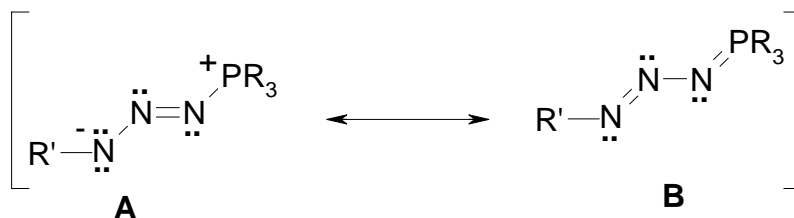


Abbildung 2.88: Zwei Grenzstrukturen des *trans*-Phosphazids.

Die Abstände N12-P3 bzw. N3-P1 betragen 162.4 bzw. 163.4 pm, während bei **HMPN** die P-N-Bindungen bei 155.5 pm liegen. Daraus folgt, dass die N12-P3 bzw. N3-P1-Bindungen bei dem **38** weniger Doppelbindungscharakter besitzen als bei **HMPN**. Alle vier Phosphoratome befinden sich in verzerrt tetraedrischer Umgebung. Die fast planaren P1-N3-N2-N1- bzw. P3-N12-N11-N10-Ketten stehen nicht in Konjugation mit der P2-N6 bzw. P4-N15-Doppelbindung. Die P2-N6 bzw. P4-N15-Bindungen ragen aus der P1-N3-N2-N1- bzw. P2-N12-N11-N10-Ebene um 66.1° bzw. 48.1° heraus (s. Abbildung 2.89).

Die Atome N1 und N10 ragen leicht aus der Naphthalinebene heraus. Die *syn*-Diederwinkel C4-C3-N10-N11 (53.9°) und C10-C1-N1-N2 (32.9°) beschreiben, dass die N2 und N11-Atome in entgegengesetzter Richtung von der mittleren Ebene des Naphthalins abweichen (*anti*-Konfiguration). Dies ist auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten zurückzuführen.

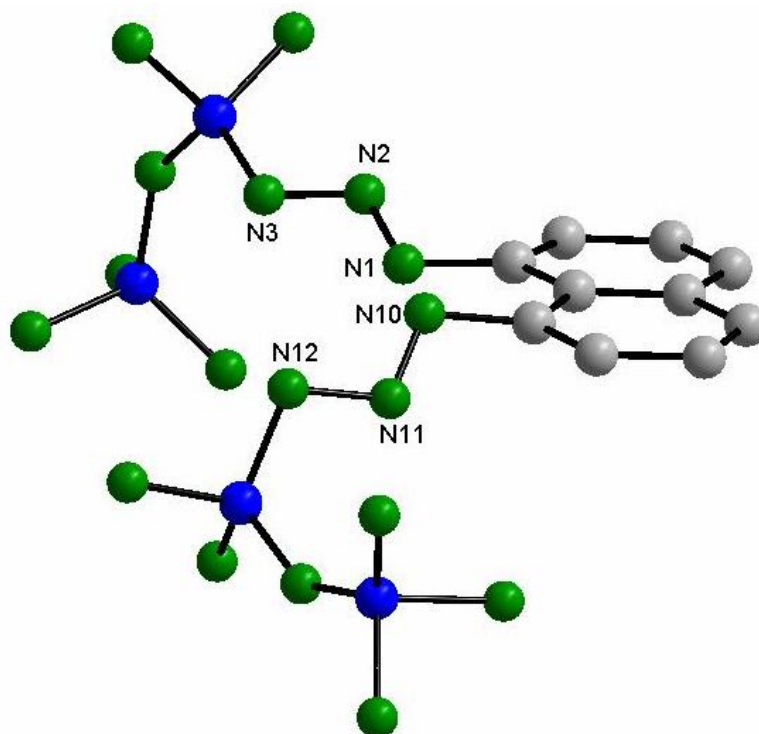


Abbildung 2.89: Kristallstruktur von **38**.

Die Betrachtung des 1,8-disubstituierten Naphthalin-Systems bei **38** kann man mit der sterischen Überladung an den N1- und N10-Atomen beginnen. Der Winkel C1-C2-C3 beträgt 125.1° und der Abstand N1...N10 beträgt 271.3 pm. Diese Werte liegen in derselben Größenordnung wie diejenigen der in dieser Arbeit diskutierten Protonenschwämme (siehe Tabelle 2.2). Analoge Werte für **HMPN**: 125.9° und 282.3 pm.^[23] Die Planarität des Naphthalinsystems bei **38** kann durch die Betrachtung der *anti*-coplanaren Torsionswinkel C1-C2-C7-C6 und C3-C2-C7-C8 beschrieben werden. Für **38** wurden 178.4° und 177.9° ermittelt. Diese Werte zeigen, dass der Naphthalinring im **38**-System kaum verzerrt ist.

Tabelle 2.15: Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] von 38.

N1-N2	130.5(8)	C1-C10	136.8(7)	P4-N15-P3	145.4(3)
N2-N3	131.1(7)	C4-C5	141.3(7)	P1-N3-N2-N1	174.2(4)
N10-N11	128.6(7)	C8-C9	136.6(9)	P3-N12-N11-N10	168.2(3)
N11-N12	139.0(6)	C5-C6	136.3(8)	N2-N3-P1-N6	113.9(4)
C1-N1	143.6(7)	C1...C3	257.7(8)	N11-N12-P3-N15	48.2(4)
C3-N10	144.8(6)	N1...N10	271.3(7)	C1-C2-C3	125.8(5)
C3-C4	136.1(8)	N3-P1	162.4(6)	N10-C3-C2-C7	175.0(4)
C2-C1	144.7(8)	P1-N6	157.7(4)	N1-C1-C2-C7	176.1(5)
C2-C3	144.8(8)	N6-P2	156.1(5)	C1-C2-C7-C6	178.4(5)
C7-C6	140.4(8)	N12-P3	163.4(5)	C3-C2-C7-C8	177.9(5)
C8-C7	141.0(8)	P3-N15	158.8(5)	C4-C3-N10-N11	53.9(6)
C9-C10	139.6(7)	P4-N15	151.6(5)	C10-C1-N1-N2	32.9(7)
C2-C7	143.5(7)	P1-N6-P	137.8(3)		

Umsetzung von Phosphor(III)-amid mit 1,8-Diazidonaphthalin bei erhöhten Temperaturen

Von den drei Phosphor(III)-amid **21**, **26** und **28** aus Abbildung 2.79 reagiert nur der Azaphosphatran **28** mit 1,8-Diazidonaphthalin bei RT zum Iminophosphoran. Im Folgenden wird die thermische Umwandlung der Phosphazide **37** und **38** zu den Iminophosphoranen untersucht. Die thermische Zersetzung von Phosphaziden wurde in der Literatur mechanistisch untersucht.^[104] Unser Augenmerk lag auf dem Phosphazid **38**. **38** wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln wie THF, Toluol, Chlorbenzol und *p*-Xylol erhitzt. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich **38** auch bei 140 °C in *p*-Xylol auch nach drei Tagen nicht zersetzte.

Um direkt zum Bisphosphazen zu gelangen wurden zwei Äquivalente des **Phosphor(III)-amids** in **LM1** vorgelegt. Dann wurde bei der Temperatur **T** eine Lösung von einem Äquivalent 1,8-Diazidonaphthalin im Lösungsmittel **LM2** langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 8 h weiter unter Rückfluss erhitzt. Um den Reaktionsverlauf zu kontrollieren, wurde in regelmäßigen Abständen mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt. Um das gewünschte Produkt identifizieren zu können, wurde der jeweilige Rückstand nach der Aufarbeitung mittels ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Alle Variationen der Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2.16 aufgelistet.

Tabelle 2.16: Umsetzung von Phosphor(III)-amiden mit 1,8-Diazidonaphthalin bei erhöhter Temperatur.

Ansatz	Phosphor(III)-amid	LM1	T [°C]	LM2
A	P(NMe ₂) ₃	Ph-Cl	130	Ph-Cl
B	26	Ph-Cl	130	Ph-Cl
C	26	Xylol	140	Xylol
D	26	Benzol	90	Xylol
E	26	Toluol	115	Toluol

Die Reaktionen **B-E** zeigen Phosphazidbildung. Eine Erhöhung der Reaktionszeiten führt zu undefinierten Produkten. Die Reaktion **A** allerdings ergibt das gewünschte Produkt **HMPN** mit einer 40%igen Ausbeute.

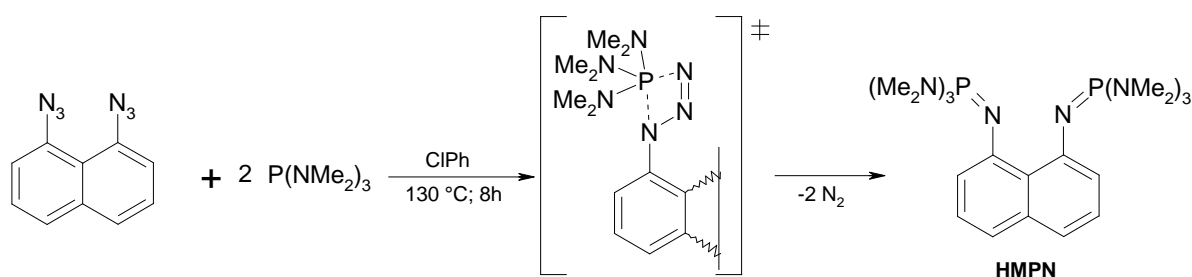


Abbildung 2.90: Eine neue Methode für die Darstellung von HMPN.

Durch die thermische Umwandlung konnte der sterisch weniger anspruchsvolle Phosphazid-Strang von der *trans*- in die *cis*-Position gebracht werden und dadurch unter Abspaltung von molekularem Stickstoff das gewünschte Produkt **HMPN** rein isoliert werden. Hingegen konnte eine thermische Umlagerung bei **38** nicht erreicht werden. Offenbar ist der lange PNP-Strang im **38** nicht in der Lage, durch thermische Anregung die reaktive *cis*-Anordnung einzunehmen.

Umsetzung von **38** mit 1,8-Diazidonaphthalin unter UV-Bestrahlung

In Folgeuntersuchungen wurde UV-Bestrahlung als alternative Möglichkeit zur N₂-Eliminierung untersucht. Die Reaktion wurde in einem Quarzgefäß mit einem Volumen von 500 mL und einer Wasserkühlungseinrichtung für die UV-Lampe durchgeführt (UV-Lampe: 20 cm Bogenlänge, 250 Watt Quecksilber-Hochdruck).

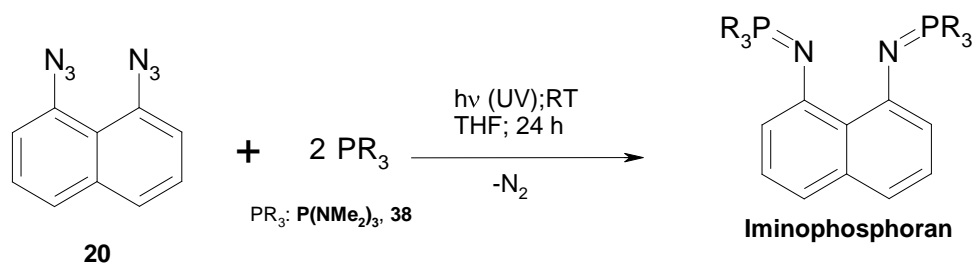


Abbildung 2.91: Umsetzung von 20 mit Phosphor(III)-amiden bei RT in Gegenwart von UV-Strahlung.

In einem 500 mL UV-Reaktor aus Quarzglas wurden zwei Äquivalente der zu Grunde liegenden Phosphor(III)-Verbindung in THF gelöst und die Lösung bei 25 °C UV-Strahlung ausgesetzt. Anschließend wurde dazu langsam eine Lösung von einem Äquivalent 1,8-Diazidonaphthalin in THF getropft. Das Gemisch wurde unter UV-Strahlung 24 h lang gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch eingengt und untersucht.

Tabelle 2.17: Reaktion zwischen 20 und Phosphor(III)-amiden unter UV-Strahlung.

Ansatz	Phosor(III)-amid	Lösungsmittel
A	26	THF
B	P(NMe ₂) ₃	THF

Beide Reaktionen A und B führten allein zum Phosphazid-Derivat des zu Grunde liegenden Phosphans 37 und 38.

Umsetzung von Phosphor(III)-amiden mit 1,8-Diazidonaphthalin in Gegenwart von Lewissäuren

Diaminophosphane ($\text{R}_2\text{N})_2\text{P}\text{Cl}$ können in Dichlormethan mit Halogenidakzeptoren wie AlCl_3 in Diaminophosphonium-Kationen $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}^+$ umgewandelt werden.^[7] Wenn diese Diaminophosphonium-Kationen mit organischen Aziden umgesetzt werden, erhält man ein Salz der Form $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}=\text{N}-\text{R}][\text{AlCl}_4]$.^[101] Auf dieser literaturbekannten Beobachtung basierend wurden weitere Versuche unternommen.

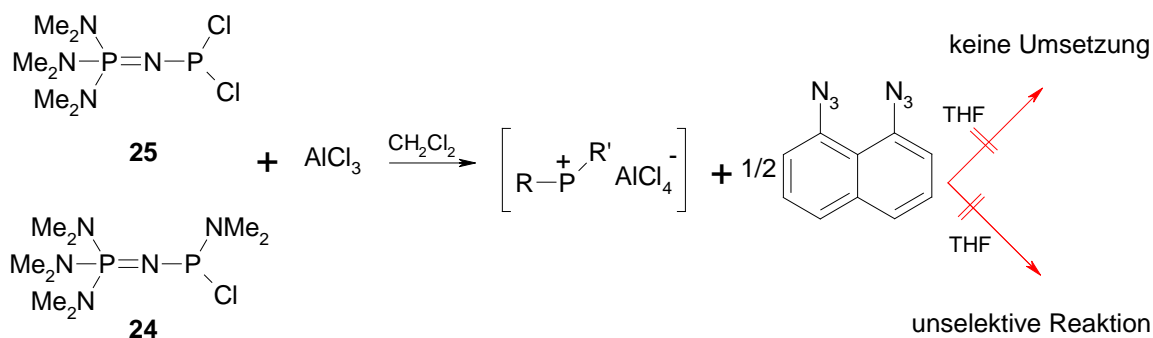


Abbildung 2.92: Versuche der Darstellung von neuen Iminophosphoran-Protonenschwämmen über ein „Diaminophosphonium-Kation“.

Die im Kapitel 2.3.1.1 dargestellten Phosphor(III)-amide **24** und **25** wurden bei RT mit AlCl_3 in Dichlormethan umgesetzt. Zu diesen Reaktionslösungen wurde langsam eine Lösung von 0.5 Äquivalenten **20** in THF getropft. **25** zeigte auch nach mehreren Tagen bei 60 °C laut ^{31}P -NMR-spektroskopischen Befunden keinen Umsatz, wohingegen die zweite Reaktion bei RT zwar eine Umsetzung zeigte, sich jedoch kein einheitliches Produkt isolieren oder identifizieren ließ.

Um die aus dem **26** und 1,8-Diazidonaphthalin entstehenden stabilen Phosphazide aufzubrechen, wurde die Reaktion in der Gegenwart einer Lewissäure durchgeführt.

In einem Schlenkkolben wurden ein Äquivalent 1,8-Diazidonaphthalin und 0.1 Äquivalente AlCl_3 in THF vorgelegt. Im Ultraschallbad wurde zu dieser Lösung bei 60 °C langsam eine Lösung von zwei Äquivalenten **26** in THF zugetropft. In die Reaktionsmischung wurden 20 mL eines hochsiedenden **LM1** gegeben und das Gemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Tabelle 2.18: Umsetzung von Phosphor(III)-amid mit **20** in Gegenwart katalytischer Mengen von AlCl_3 .

Ansatz	Phosphor(III)-amid	LM1
A	26	Toluol
B	26	PhCl

Keiner der in der Tabelle Tabelle 2.18 gezeigten Ansätze führte zum Ziel. Die Reaktionsabläufe lassen sich mit den Umsetzungen ohne AlCl_3 vergleichen. Es bilden sich lediglich die entsprechenden Phosphazide.

Umsetzung von Phosphinen mit 1,8-Diazidonaphthalin in Gegenwart von C₈K

Graphit-Interkalationsverbindungen können in den Graphitschichten potentiell reduzierte Kationen erhalten wie etwa in Elektronendonerverbindungen C₈K sowie C₆Li. Ein Unterscheidungsmerkmal dieser Verbindungsklasse ist die Abfolge der neutralen bzw. anionischen Schichten der Kohlenstoffebenen. Beim Kaliumgraphit zum Beispiel bildet in jeder achten Schicht ein Kalium-Kation eine ionische Bindung mit den Kohlenstoffschichtanionen aus. Deshalb ist die Stöchiometrie von Kaliumgraphit C₈K.^[7]

Es bestand die Hoffnung, dass sich reaktive Radikalanionen bilden, wenn die *Staudinger*-Reaktion in der Gegenwart eines Reduktionsmittels bzw. eines Elektronenspenders wie C₈K durchgeführt wird. Radikalanionen unterliegen eher einer *cis/trans*-Isomerisierung und auf Grund der erhöhten Flexibilität ist eine höhere Cyclisierungstendenz zu erwarten.

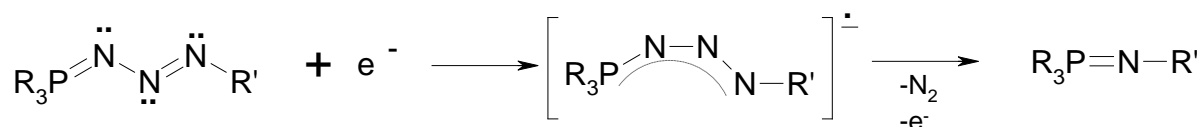


Abbildung 2.93: Durch Single-Electron-Transfer (SET) induzierte N₂-Eliminierung.

Durch den Elektronentransfer auf die tendenziell elektronarme N₃-Baugruppe könnte die Abspaltung von einem Stickstoffmolekül erleichtert und die erwünschten Phosphazenen-Verbindungen erhalten werden.

Es wurden ein Äquivalent 1,8-Diazidonaphthalin und zwei Äquivalente C₈K in **LM1** vorgelegt und die Reaktionslösung unter Rückfluss erhitzt. In die siedende Lösung wurde eine Lösung von zwei Äquivalenten **26** in **LM2** langsam zugetropft. Dann wurde die Reaktionslösung weitere 8 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde sie wie in Kapitel 4.7.3.8 beschrieben aufgearbeitet.

Tabelle 2.19: Umsetzung von Phosphanen mit DazidN in Gegenwart von C₈K bei erhöhter Temperatur.

Ansatz	Phosphan	LM1	T[°C]	LM2	T[°C]
A	26	THF	64	THF	64
B	26	Toluol	111	Toluol	111
C	26	THF	64	Toluol	111

Die Reaktionen A bis C ergaben die jeweilige Phosphazidaddukte, die in Kapitel 2.3.2.2 diskutiert wurden.

2.3.2.3 Synthesestrategie C: C-N-Knüpfung über eine doppelte Kreuzkupplungsreaktion

Bei der Darstellung von (*S,S*)-MPSIN (s. Kapitel 2.2) wird 1,8-Diiodonaphthalin mit einem Sulfoximinderivat in Gegenwart einer Base (Cs_2CO_3 , K_3PO_4 etc.) und einer stöchiometrischen Menge CuI in einem Schritt durch eine doppelte C-N-Kreuzkupplungsreaktion in sehr guten Ausbeuten umgesetzt. In Folgenden sollte daher die NH-Funktionalität des Iminophosphorans über eine doppelte Kreuzkupplungsreaktion mit 1,8-Diiodonaphthalin umgesetzt werden. Dabei werden die Reaktionsbedingungen an die erfolgreiche Synthese des (*S,S*)-MPSIN angelehnt. Das Augenmerk richtet sich auf einfach synthetisierbare Phosphazene (s. Kapitel 2.3.1). Dazu zählt vor allem Tris-(tetramethylguanidino)iminophosphoran (TMG) $_3\text{P}=\text{NH}$ (**34**).^[105] Außerdem soll untersucht werden, ob eine solche doppelte Kreuzkupplungsreaktion für die Synthese von HMPN geeignet ist. Deshalb wurde Tris-(dimethylamino)iminophosphoran (Me_2N) $_3\text{P}=\text{NH}$ (**21**)^[22c] dargestellt und in dieser Methode weiter getestet.

Zu den bekannten C-N-Kreuzkupplungsreaktionen zählen u.a. die *Ullmann-Goldberg*- und die *Hartwig-Buchwald*-Kupplung. Bei der Darstellung von (*S,S*)-MPSIN wurde der allgemeine Ablauf der *Ullmann*-Kupplungsreaktionen beschrieben und diskutiert (s. Kapitel 2.2). Deshalb wird in diesem Teil der Arbeit ein Blick auf die *Hartwig-Buchwald*-Reaktion geworfen. Sie ist eine effektive Methode für die Darstellung von Arylaminen. Die Anwendungsmöglichkeiten sind vielfältig, denn Arylaminbausteine sind Bestandteile von Naturstoffen, photoleitfähiger Materialien und leitender Polymere.^[106] In dieser Reaktion können Arylhalogenide und -triflate mit Aminen unter Pd-Katalyse gekuppelt werden. Der Verlauf dieser Reaktionen ist mechanistisch verwandt zur *Heck*-, *Suzuki*- oder *Stille*-Reaktion.^[107]

Im Jahre 1983 publizierten *Magita et al.* die erste Pd-katalysierte C-N-Kupplungsreaktion.^[108] Bei dieser Reaktion wurden alkylsubstituierte Arylbromide mit Aminozinnorganylen in Gegenwart von $[(o\text{-Tol})_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ umgesetzt. Die Reaktion führte zu den entsprechenden Anilinderivaten. Ein Jahr später gelang *Boger* und *Panek* eine intramolekulare C-N-Ringschlussreaktion. Diese Reaktion gelingt allerdings nur, wenn man stöchiometrische Mengen von $[\text{Pd}(\text{P}_4\text{Ph}_3)_4]$ einsetzt (s. Abbildung 2.94).^[109]

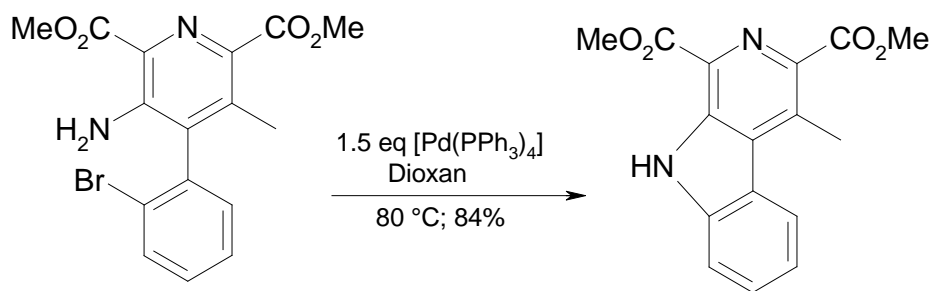


Abbildung 2.94: Intramolekulare C-N-Kupplung.

Anfang der neunziger Jahre wurde von *Buchwald* und *Guram* eine andere Synthesestrategie entwickelt.^[110] Dabei setzten sie $[\text{((}o\text{-Tol)}_3\text{P)}_2\text{PdCl}_2]$ als Katalysator ein. Das Amin wird mit Diethylaminotributylzinn umgesetzt und dadurch *in situ* Zinnamid erzeugt. Nach Entfernen des flüchtigen Diethylamins reagiert das Arylbromid zum Arylamin. 1995 folgte dann die erste Zinnorganyl-freie Pd-katalysierte C-N-Kreuzkupplungsreaktion von *Buchwald et al.*^[111] In Gegenwart katalytischer Mengen $[\text{((}o\text{-Tol)}_3\text{P)}_2\text{PdCl}_2]$ und Natrium-*tert*-butanolat als Base wird das Amin mit dem Arylbromid umgesetzt. *Hartwig et al.* veröffentlichten zur gleichen Zeit eine ähnliche Reaktion mit LiHMDS als Base, als Katalysator setzten sie entweder $[\text{((}o\text{-Tol)}_3\text{P)}_2\text{PdCl}_2]$ oder $[\text{((}o\text{-Tol)}_3\text{P)}_4\text{Pd}]$ ein.^[112]

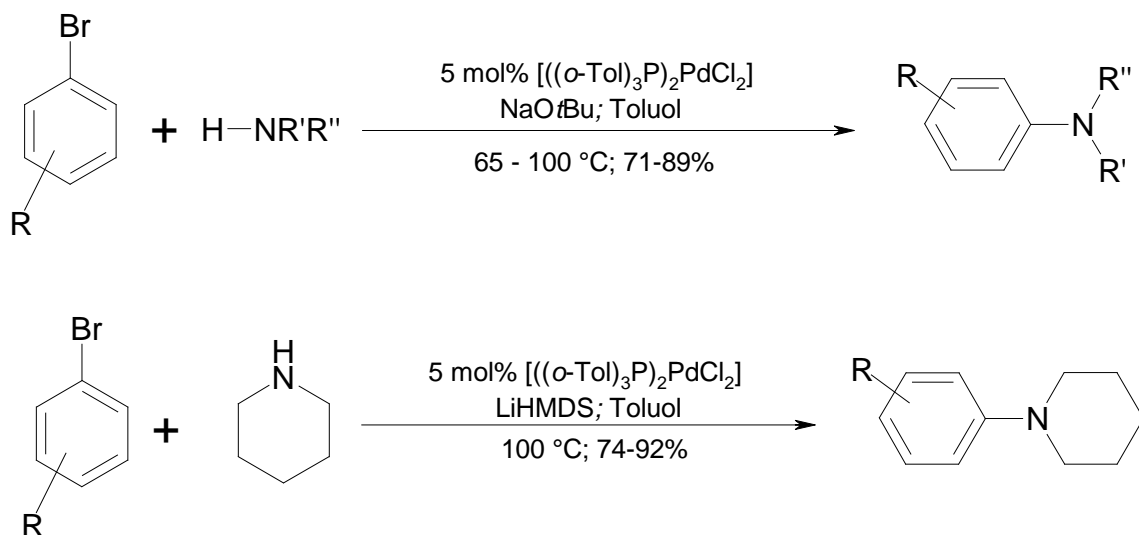


Abbildung 2.95: Pd-katalysierte C-N-Kreuzkupplungsreaktionen von *Buchwald* und *Hartwig*.^[111, 112]

Es wurden in den folgenden Jahren sehr viele, unterschiedliche Arylhalogenide mit zyklischen und nichtzyklischen Aminen mit Pd-Katalysatoren verschiedener Ligand-Regimes gekuppelt.

Die Knüpfung von C-C-, C-N- und C-O-Bindungen kann aber auch katalysiert durch Cu(I)-Verbindungen erfolgen. Die Verwendung der kupferkatalysierten Kreuz-Kupplungen ist

wegen der geringen Kosten im Vergleich zu Pd-Katalysatoren von Interesse. Es wurden u.a. in Abbildung 2.96 dargestellten Kupfer(I)-Katalysatoren entwickelt.

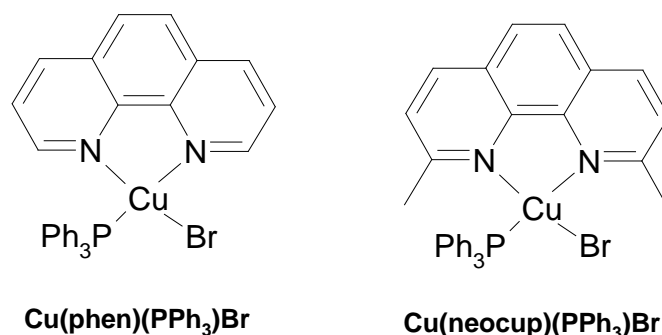


Abbildung 2.96: Cu(I)-Katalysatoren für die Knüpfung von C-C-, C-N- und C-O-Bindungen.

Sie sind in der Lage Arylhalogenide RX (X = Cl, Br und I) mit sekundären Aminen in Gegenwart einer Base wie Kalium-*tert*-butanolat zu kuppeln. Neben der C-N-Kreuzkupplung können die in Abbildung 2.96 dargestellten Katalysatoren aktivierte Arylhalogenide in Diarylether überführen.^[113]

Eine weitere wichtige Klasse der *N*-Nucleophile sind die Carbonsäureamide. Die Amidierung von Arylhalogeniden ist mit Hilfe von Pd-Katalysatoren schwierig und unergiebig. Vor allem sind die Amidierungsreaktionen mit elektronenreichen *ortho*-substituierten Arylhalogeniden problematisch.^[114] Die *Ullmann*-Reaktion zeigte, dass die Aminierung von Arylhalogeniden mit Kupfer-Komplexen vermittelt werden kann. Kupfer-vermittelte Amidierungsreaktionen von Arylhalogeniden wurden von *Goldberg et al.* entdeckt. In solch einer Reaktion wird wie bei der *Ullmann*-Kupplung elementares Kupfer oder dessen einwertige Salze in stöchiometrischen Mengen verwendet. Beide Reaktionen verlaufen wahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus (s. Abbildung 2.33). *Buchwald et al.* veröffentlichten im Jahre 2002 eine modifizierte Version der *Ullmann-Goldberg*-Reaktion.^[114] Hierbei werden Arylhalogenide mit primären oder sekundären Amiden in Gegenwart einer Alkalimetallbase und *in situ* aus CuI und einem Chelat-Liganden aus der Klasse der 1,2-Diaminoalkane erzeugtem Katalysator unter milden Bedingungen zu einem C-N-Kreuzkupplungsprodukt umgesetzt.

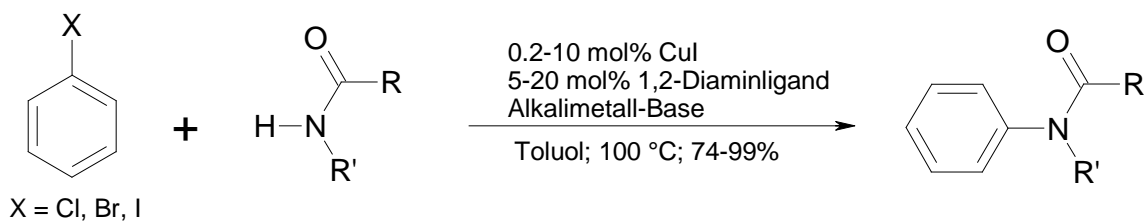


Abbildung 2.97: Amidierung von Arylhalogeniden nach *Buchwald*.

Die *Buchwald*-Reaktion wird ebenfalls durch eine Kupfer(I)-Spezies in Gegenwart einer Alkalimetallbase wie Cs_2CO_3 , K_3PO_4 oder K_2CO_3 katalysiert. Der wesentliche Unterschied dieser Reaktion zur *Ullmann-Goldberg*-Reaktion ist der Zusatz des Chelat-Liganden *N,N'*-Dimethylethylendiamin. Dieser *in situ* erzeugte Katalysator ist in der Lage höhere Ausbeuten zu liefern als die stöchiometrische *Ullmann-Goldberg*-Reaktion. Der Katalysezyklus entspricht vermutlich dem der *Ullmann*-Kupplung (vgl. Abbildung 2.33 mit Abbildung 2.98).

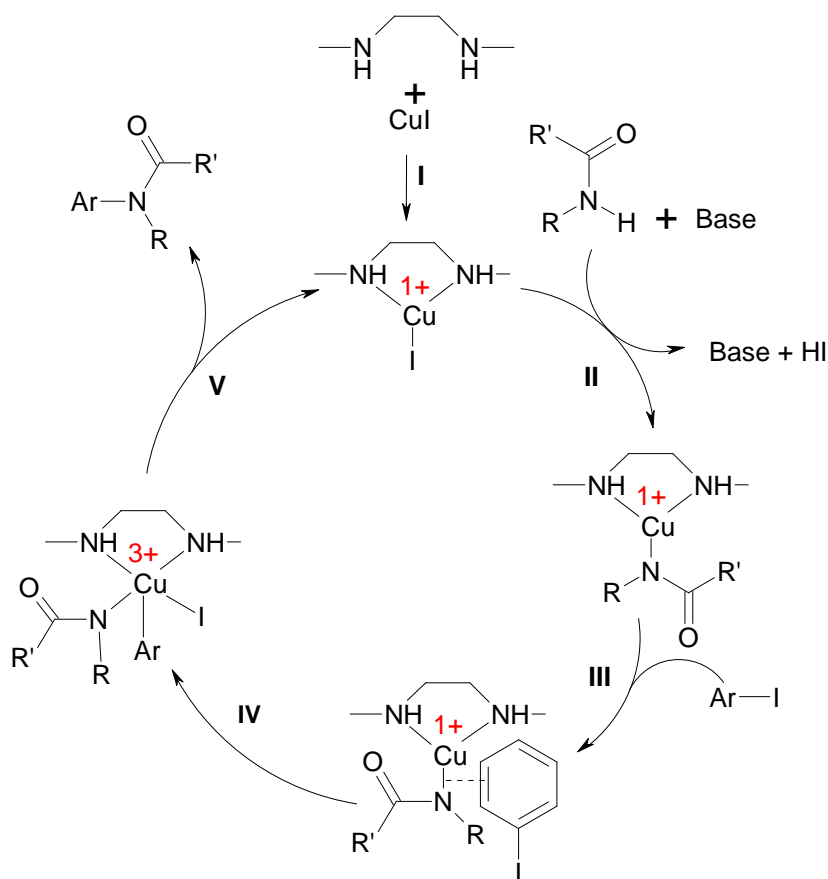


Abbildung 2.98: Katalysezyklus der *Buchwald*-Reaktion.^[113]

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, bildet in Schritt **I** Kupfer(I)-iodid mit dem Chelat-Liganden den Katalysator. Dieser wird in Schritt **II** mit dem Amid zu einem reaktiven Kupfer(I)-Amid-Komplex umgesetzt. In Schritt **III** tritt - so das Modell- das Aryliodid als

Zwei-Elektronen- π -Donor in die Koordinationssphäre der neutralen Kupfer(I)-Spezies ein und bildet einen π -Komplex aus. Das elektronreichen Kupfer(I)-Kation dieser reaktiven Zwischenstufe insertiert in die C_{sp^2} -Iod-Bindung des Aryliodids. Somit entsteht durch oxidative Addition eine Cu(III)-Spezies (Schritt **IV**). Bei Schritt **V** erfolgt eine Bindungsknüpfung zwischen dem Aryl-C- und Amid-N-Atom unter reduktiver Eliminierung, wobei das Arylamid erhalten und der Katalysator regeneriert wird.

Vor dem Hintergrund der C-N-Kreuzkupplungsreaktionen nach *Ullmann-Goldberg* und *Buchwald* wurde versucht, über diese Methodik neue Iminophosphoran-Protonenschwämme darzustellen.

Ullmann-Reaktion

Es wurde gezeigt, dass **HMPN** neben der ursprünglichen Syntheseroute^[23] auch über eine *Staudinger*-Reaktion dargestellt werden konnte. Die Möglichkeit das Produkt über eine doppelte C-N-Kreuzkupplung nach *Ullmann-Goldberg* herzustellen bietet sich an. Als Naphthalin-Baustein wurde 1,8-Diiodonaphthalin^[82] gewählt. Dieses wurde mit NH-funktionellen Iminophosphoranen wie $(Me_2N)_3P=NH$ (**32b**) und $(TMG)_3P=NH$ (**34**) unter ausgewählten Reaktionsbedingungen umgesetzt



Abbildung 2.99: Doppelte C-N-Kreuzkupplung nach Ullmann.

Es wurden ein Äquivalent 1,8-Diiodonaphthalin, zwei Äquivalente CuI, vier Äquivalente Base vorgelegt und in DMSO gelöst (vgl. Tabelle 2.20). Zu dieser Lösung wurden vier Äquivalente $HN=PR_3$ zugegeben und 5 d bei 100 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurden die Ansätze mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Tabelle 2.20: C-N-Kreuzkupplungsversuche nach Ullmann.

Ansatz	$HN=PR_3$	Base
A	$HN=P(NMe_2)_3$	CS_2CO_3
B	$HN=P(NMe_2)_3$	K_3PO_4
C	$HN=P(NMe_2)_3$	K_2CO_3
D	$HN=P(TMGe)_3$	CS_2CO_3
E	$HN=P(TMGe)_3$	K_3PO_4
F	$HN=P(TMGe)_3$	K_2CO_3

Unter diesen Bedingungen wurde für die Ansätze **A** bis **F** kein Umsatz erzielt. Sterisch anspruchsvolle disubstituierte Phosphazen-Verbindungen lassen sich unter diesen Reaktionsbedingungen mit diesen C-N-Kupplungsreaktionen nicht aufbauen.

Buchwald-Reaktion

Mit den gleichen Reaktanden aus der *Ullmann*-Reaktion wurde die *Buchwald*-Reaktion durchgeführt. In dieser Reaktion wurde zusätzlich ein 1,2-Diaminoligand, *N,N'*-Dimethylethylendiamin (**DMEDA**), eingesetzt. Hinzu kommt, dass CuI statt in stöchiometrischer nur in katalytischer Menge eingesetzt wurde. Die Reaktion wird in Toluol statt in DMSO durchgeführt. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist in Abbildung 2.100 dargestellt.

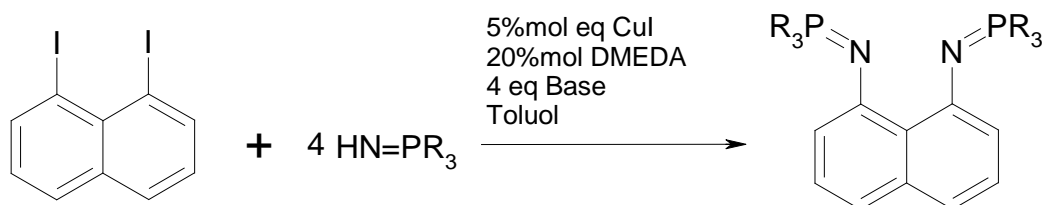


Abbildung 2.100: Doppelte C-N-Kreuzkupplung nach Buchwald.

Es wurden ein Äquivalent 1,8-Diiodonaphthalin, 0.05 Äquivalente CuI und vier Äquivalente Base vorgelegt und in Toluol gelöst (vgl. Tabelle 2.21). Zu dieser Lösung wurden vier Äquivalente **HN=PR₃** und 0.2 Äquivalente **DMEDA** zugegeben und 5 d bei 80 °C behandelt. Nach Aufarbeitung wurden die Ansätze mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Tabelle 2.21: C-N-Kreuzkupplungsreaktionen nach Buchwald.

Ansatz	HN=PR₃	Base
A	HN=P(NMe ₂) ₃	Cs ₂ CO ₃
B	HN=P(NMe ₂) ₃	K ₃ PO ₄
C	HN=P(NMe ₂) ₃	K ₂ CO ₃
D	HN=P(TMg) ₃	Cs ₂ CO ₃
E	HN=P(TMg) ₃	K ₃ PO ₄
F	HN=P(TMg) ₃	K ₂ CO ₃

Die Ansätze B, C, D, E und F zeigten unter diesen Bedingungen keinen Umsatz. Der Ansatz A ergab eine monosubstituierte Vorstufe von **HMPN**. Das Produkt konnte leider nicht rein isoliert werden, demnach ist die Ausbeute sehr gering.

Die durchgeführten C-N-Kreuzkupplungen zwischen 1,8-Diiodonaphthalin und Phosphazenen ergaben somit zunächst nicht die gewünschten Produkte. Allerdings gibt es viele

Möglichkeiten, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren bzw. zu verändern. Daher kann an dieser Stelle nicht abschließend festgestellt werden, dass C-N-Kreuzkupplungsreaktionen ungeeignet für die Darstellung neuer Iminophosphoran-Protonenschwämme mit dem Naphthalin-Gerüst sind.

2.4 Reaktionen und Anwendungen der Protonenschwämme

In diesem Kapitel der Arbeit wird die Rolle der Guanidin- und Iminophosphoran-Protonenschwämme in organischen und metallorganischen Prozessen untersucht und diskutiert. In Kapitel 1.2 wurden Pt- bzw. Pd-Komplexe mit **TMGN** als Ligand für den Einsatz in der *Heck*-Reaktion vorgestellt.^[36] Im Folgenden wird die Rolle der Protonenschwämme **TMGN**, **DIAN** und **HMPN** als Liganden in der kupferkatalysierten Amidierungsreaktion von Iodbenzol untersucht. Des Weiteren wird die Rolle der Protonenschwämme als *N*-Donorliganden in der Koordinationschemie untersucht. In weiteren Anwendungsfeldern wird die herausragende Basizität von **TMGN** in ungewöhnlichen chemischen Reaktionen ausgenutzt.

2.4.1 Konkurrenzreaktionen: Nukleophile Substitution vs. Säure/Base-Reaktion

Das bicyklische Guanidin 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimidino[1,2-a]pyrimidin (**hppH**) ist eine nur wenig nukleophile Base mit einem pK_{BH}^+ -Wert (MeCN) von 25.98.^[115] Werden zwei **hppH**-Moleküle über eine Methylen-Gruppe verbunden, so verändert sich die Nukleophilie grundlegend. $CH_2(hppH)_2$ ist in der Lage, Dichlormethan zu aktivieren.^[116, 117]

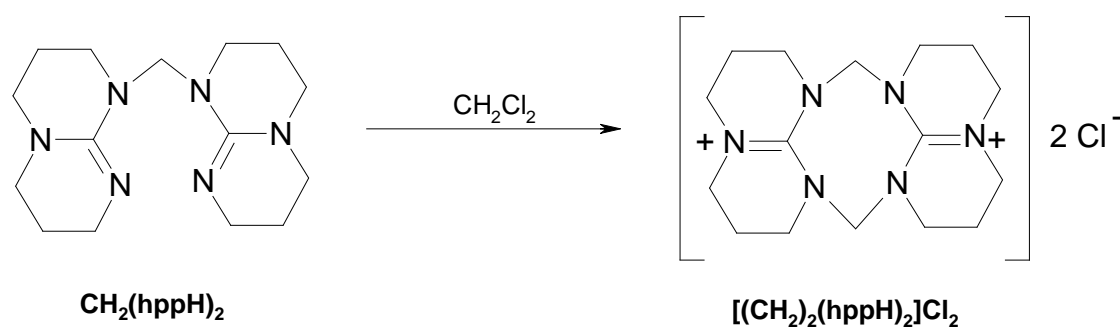


Abbildung 2.101: Reaktion von $CH_2(hppH)_2$ mit Dichlormethan.

Dabei entsteht eine Dikation-Spezies des bicyklischen $CH_2(hppH)_2$. Die in dieser Arbeit diskutierten Guanidin-Protonenschwamm **TMGN** (1) und Iminophosphoran-Protonenschwamm **HMPN** (3) sind dagegen in Dichlormethan stabil. Nach fünftägigem

Erwärmen auf 60 °C ist keine Reaktion zwischen Dichlormethan und den untersuchten Protonenschwämmen **TMGN** und **HMPN** festzustellen. Wird jedoch statt des härteren Elektrophils das reaktivere Dibrommethan verwendet, ändert sich das Reaktionsverhalten verglichen.

Aufgrund der wenig ausgeprägten nukleophilen Reaktivität von **TMGN** und **HMPN** wird eine Konkurrenzreaktion zwischen Säure/Base- und nukleophiler Substitutionsreaktion bei diesen zwei Protonenschwämmen **DIAN**, **TMGN** und **HMPN** erwartet (s. Kapitel 2.1.9).^[15, 23]

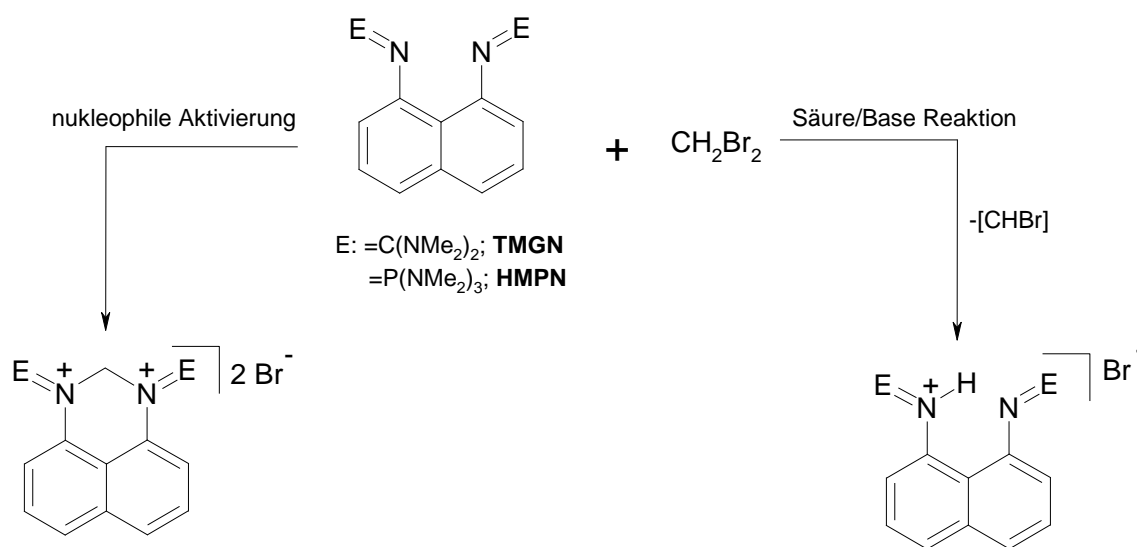


Abbildung 2.102: Reaktionsmuster von Protonenschwämmen mit Dibrommethan.

In einem Teflonventil-NMR-Röhrchen wurden ein Äquivalent des Protonenschwamms in CD_2Cl_2 gelöst und mit zehn Äquivalenten CH_2Br_2 versetzt. Anschließend wurden die NMR-Spektren bei Raumtemperatur gemessen.

TMGN und **DIAN** zeigten zunächst keine Reaktion in Gegenwart von CH_2Br_2 in Dichlormethan- d_2 , während **HMPN** sofort eine Reaktion zeigte. Die folgenden Abbildungen zeigen die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (300 MHz bzw. 81 MHz, CD_2Cl_2 , RT) von **HMPN**.

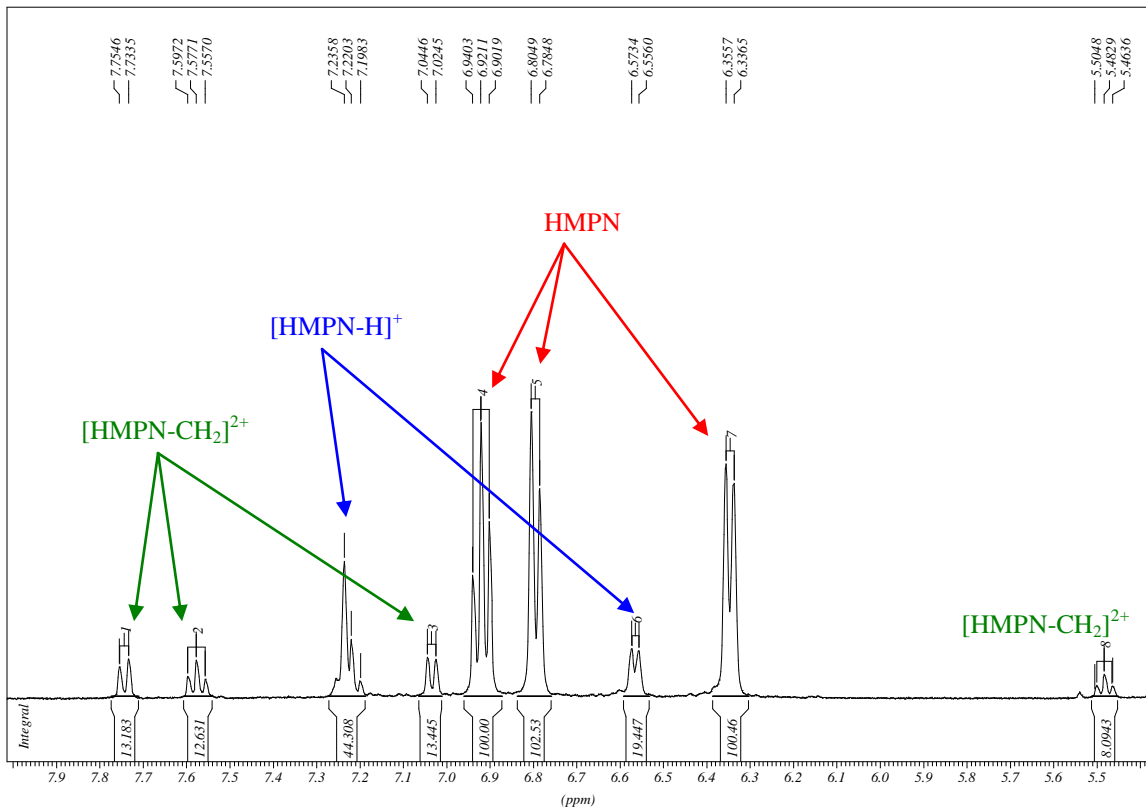


Abbildung 2.103: Aromatischer Bereich des ¹H-NMR-Spektrums (300 MHz, CD₂Cl₂, RT) unmittelbar nach der Umsetzung von HMPN mit CH₂Br₂.

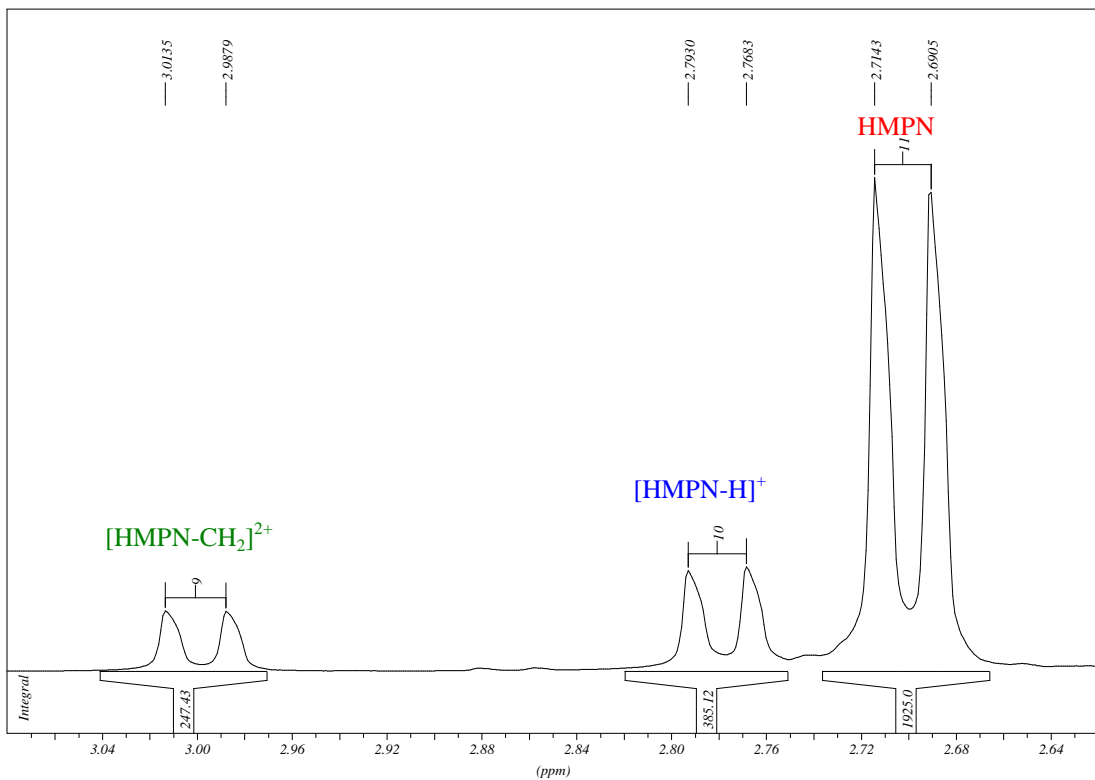


Abbildung 2.104: Aliphatischer Bereich des ¹H-NMR-Spektrums (300 MHz, CD₂Cl₂, RT) unmittelbar nach der Umsetzung von HMPN mit CH₂Br₂.

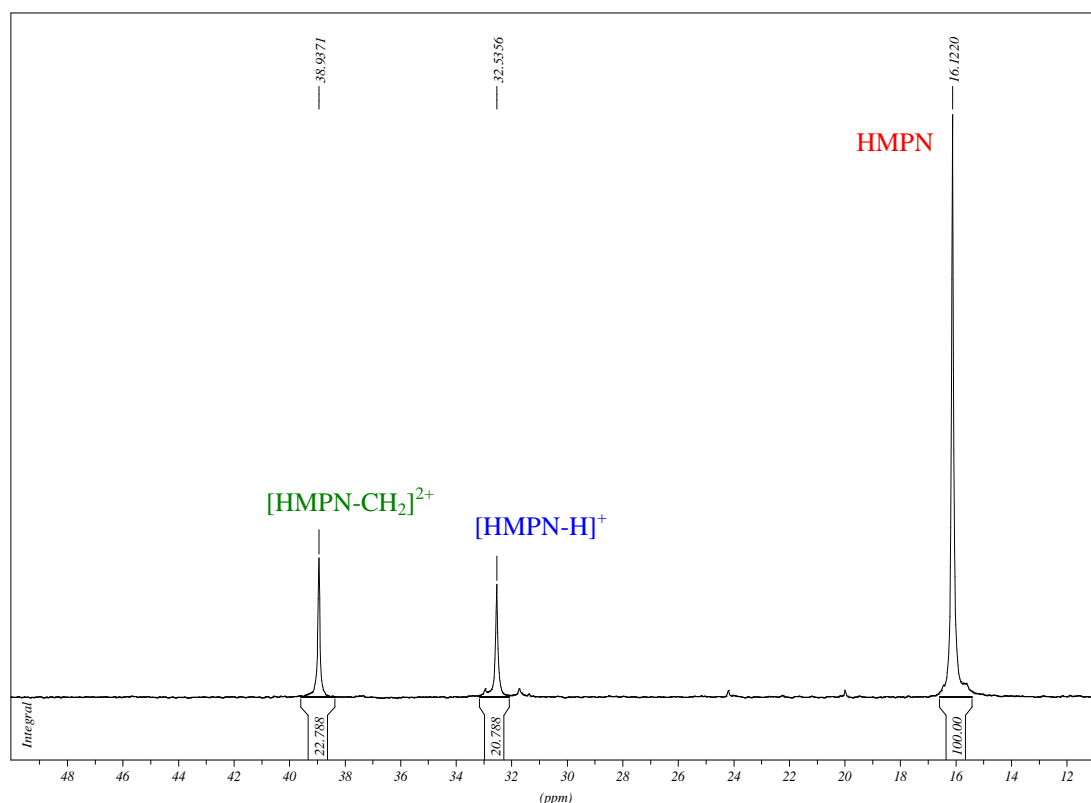


Abbildung 2.105: ³¹P-NMR-Spektrum (81 MHz, CD₂Cl₂, RT) unmittelbar nach der Umsetzung von HMPN mit CH₂Br₂.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren aus den Abbildung 2.103 bis 2.107 zeigt eindeutig, dass neben dem Edukt zwei neue Produkte entstehen. Die konjugierte Säure $[\text{HMPN-H}]^+$ wurde in der Literatur beschrieben und diskutiert.^[23] Deshalb wird der Fokus im folgenden auf das zweite Reaktionsprodukt $[\text{HMPN-CH}_2]\text{Br}_2$ (**40**) gelegt.

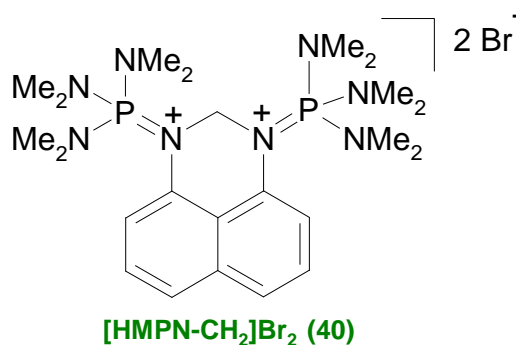


Abbildung 2.106: CH₂-verbrücktes dikationisches HMPN.

$[\text{HMPN-CH}_2]^{2+}$ zeigt wie HMPN drei Sätze von Signalen im aromatischen Bereich, die jedoch im Vergleich zu HMPN tieffeldverschoben erscheinen. Im aliphatischen Bereich wird für die Protonen der Dimethylamino-Gruppen ein Dublett bei 3.00 ppm mit einer P-H-

Kopplungskonstante von 10.8 Hz beobachtet. Die Protonen der Methylen-Gruppe ergeben ein *pseudo*-Triplet bei 5.48 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.5 Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden unmittelbar nach der Umsetzung drei Singulets beobachtet. Die chemische Verschiebung des ersten Singulets beträgt 16.12 ppm, dieses Signal entspricht somit **HMPN**. Das nächste Singulett zeigt eine chemische Verschiebung von 32.53 ppm, dieses Signal entspricht der konjugierten Säure von **HMPN** ($[\text{HMPN-H}]^+$). Das Verhältnis der beiden Peaks zueinander beträgt ca. fünf zu eins. Zuletzt wird ein Singulett bei 38.93 ppm beobachtet. Dieses Signal entspricht $[\text{HMPN-CH}_2]^{2+}$. Das Verhältnis zwischen dem Edukt und den Produkten beträgt 5:1:1 ($\text{HMPN}:[\text{HMPN-H}]^+:[\text{HMPN-CH}_2]^{2+}$). Anschließend wurde die Probe 12 h auf 60 °C erhitzt. Nach 12 h wurde **HMPN** vollständig mit Dibrommethan zu $[\text{HMPN-CH}_2]^{2+}$ und $[\text{HMPN-H}]^+$ umgesetzt. Das Verhältnis der Produkte beträgt etwa zwei zu eins. Es entsteht etwa doppelt so viel Produkt durch nukleophile Aktivierung wie durch Protolyse.

TMGN und **DIAN** zeigten keine Umsetzung bei RT, d.h. gegenüber Dibrommethan sind **TMGN** und **DIAN** reaktionsträger als **HMPN**. Beide Proben wurden daraufhin 12 h bei 60 °C behandelt. Anschließend wurden beide Proben NMR-spektroskopisch untersucht. Unter diesen Bedingungen ist auch wie bei **HMPN** die Reaktion nicht selektiv und ähnlich wie bei **HMPN** ist die Substitutionsreaktion schneller als die Säure-Base-Reaktion. Der Umsatz ist viel geringer als bei **HMPN**.

Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums werden neben den **TMGN**-Signalen drei neue Signalsätze beobachtet, die den Naphthalin-Protonen zugeordnet werden. Bei 5.66 ppm erscheint ein sehr breites Signal, das von den Methylen-Protonen herrührt.

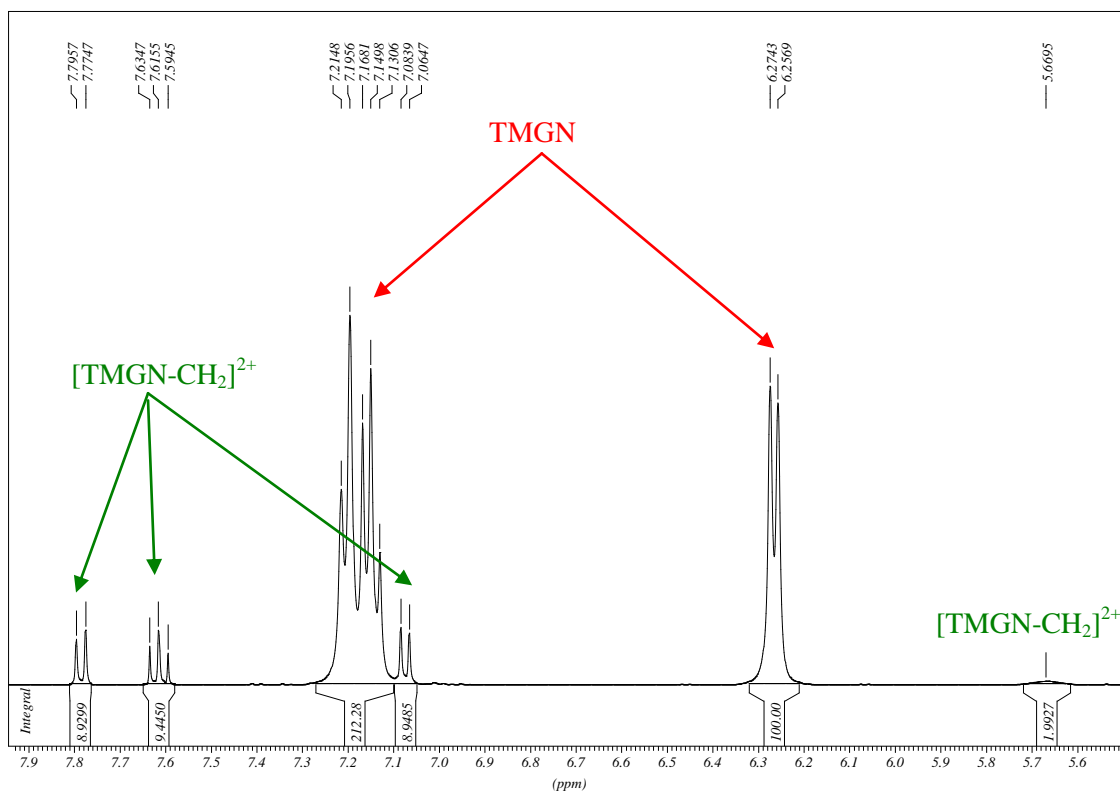


Abbildung 2.107: Aromatischer Bereich des ¹H-NMR-Spektrums (300 MHz, CD₂Cl₂, RT) der Umsetzung von TMGN mit CH₂Br₂.

[TMGN-H]Br (42) wird im aromatischen Bereich des Spektrums nicht beobachtet werden. Im aliphatischen Bereich des Spektrums werden jedoch drei Protonensignale der Dimethylamino-Gruppen beobachtet.

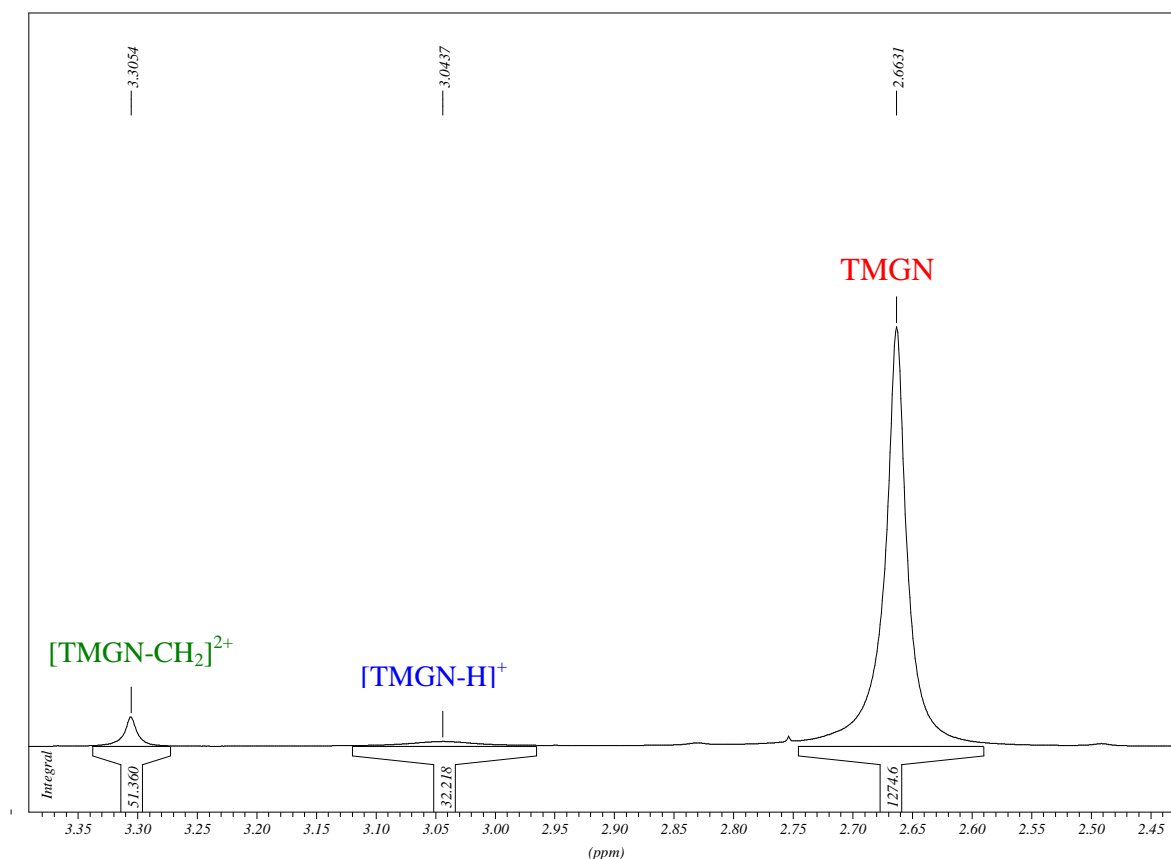


Abbildung 2.108: Aliphatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT) der Umsetzung von **TMGN** mit CH_2Br_2 .

Abbildung 2.108 zeigt bei 2.66 ppm das Singulett des nicht umgesetzten **TMGN**. Das sehr breite Signal bei 3.05 ppm entspricht der konjugierten Säure $[\text{TMGN-H}]^+$ (**42**), die in geringer Menge gebildet wurde. Bei 3.30 ppm wird ein breites Signal beobachtet, das zu den Protonen der Dimethylamino-Gruppen des $[\text{TMGN-CH}_2]^{2+}$ (**43**) gehört. Die Reaktionslösung wurde anschließend weitere 24 h auf 60 °C erhitzt. Es wurde dabei keine weitere Umsetzung des Edukts beobachtet. Die Reaktion bleibt hier stehen oder verläuft nur noch sehr langsam. Somit sind 15% $[\text{TMGN-CH}_2]^{2+}$ und 6% $[\text{TMGN-H}]^+$ entstanden.

Sowohl **HMPN** als auch **TMGN** sind gegenüber dem „harten“ Elektrophil Dichlormethan inert. Das weichere Elektrophil Dibrommethan hingegen zeigt nach 12 h mit der stärkeren Base **HMPN** eine vollständige Umsetzung zu zwei Produkten, während **TMGN** sich gegenüber Dibrommethan als relativ reaktionsträge erweist.

2.4.2 Protonenschwämme als Chelatliganden in der Koordinationschemie

Protonenschwämme sind neutrale organische Basen mit chelatisierender Proton-Akzeptorfunktion. Die peripheren Guanidin-Funktionen von **TMGN** bringen möglicherweise

neben ihrer hohen Basizität ein potentiell gutes Donorverhalten durch ihre fixierten sp^2 -Stickstoffatome mit sich. Guanidine treten in der Literatur sowohl als einzähnige^[118, 119, 120a-e, 121a-f] als auch als mehrzähnige Liganden auf. Über die ersten chelatbildenden Guanidine wurde von *Kuhn et al.*,^[122] *Henkel et al.*^[123] und unserer Arbeitsgruppe^[63c] berichtet. Dabei können Guanidine nicht nur eine ausgeprägte σ -Donor-Bindung ausbilden, sondern sie sind auch in der Lage π -Donor- und schwache π^* -Akzeptor-Wechselwirkungen einzugehen.^[63b, 124a-c] Stellvertretend für die Klasse der Guanidin-Protonenschwämme wurde in diesem Abschnitt der Arbeit **TMGN** als Ligand untersucht. Die Koordinationsfähigkeit von **TMGN** wurde mit Beryllium(II)-chlorid und bei Kupfer(I)-Halogeniden getestet.

2.4.2.1 Umsetzung von **TMGN** mit $BeCl_2$

Beryllium liegt mit elektronegativen Bindungspartnern fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +II vor. Die Oxidationsstufe +I besitzt Beryllium nur in dem bei sehr hohen Temperaturen durch Komproportionierung zwischen elementarem Beryllium und $BeCl_2$ entstehenden Berylliummonochlorid.^[7] Letzteres ist bei Raumtemperatur disproportionierungslabil. Die wichtigste Koordinationszahl von Beryllium ist vier, in der Regel mit tetraedrischer Umgebung. Viele Berylliumverbindungen sind „Elektronenmangel-Verbindungen“. Die Halogenide BeX_2 (X=Cl, Br, I usw.) bilden Ketten aus kantenverknüpften Tetraeder. Ähnlich wie das Bor kann Beryllium seinen Elektronenmangel durch Adduktbildung, durch $p_\pi-p_\pi$ -Bindungen oder Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen teilweise kompensieren. $BeCl_2$ ist wie BCl_3 und $AlCl_3$ eine starke Lewis-Säure, die mit geladenen und ungeladenen Donatoren wie Chlorid-Ionen, Ethern, Aldehyden oder Ketonen Addukte bildet.^[7]

Beryllium hat es sogar in das Guinness-Buch der Rekorde geschafft, in dem es als „most toxic non-radioactive element“ zitiert wird. In den 40iger Jahren des letzten Jahrhunderts fand das Beryllium in der Kerntechnik Anwendung als Moderator bzw. Reflektor für Neutronen, und somit begann sich die Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Berylliumchemie zu regen.^[125] In den 60iger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden sogar in den Laboratorien der Firma UNION CARBIDE (USA) berylliumhaltige Polymere entwickelt.^[126a-d] In der folgenden Zeit stellte sich heraus, dass das Beryllium eine hohe Toxizität aufweist. Schon 1975 überstieg der Anteil der theoretischen Arbeiten auf dem Gebiet der Berylliumchemie den Anteil der Arbeiten, die sich mit der präparativen Chemie auseinandersetzen.^[127] Bis heute konnten die Ursachen der extremen Toxizität des Elements nicht vollständig aufgeklärt werden. Im Jahr 1993 veröffentlichten *O. Kumberger* und *H. Schmidbaur* ein Review-Artikel mit dem Titel

„Warum ist Beryllium so toxisch?“. [125] Trotz der hohen Toxizität des Berylliums findet es Anwendung als Legierungsbestandteil von Hochleistungswerkstoffen in der Raum- und Luftfahrttechnik. [126a, 128, 129] Es gibt aber auch andere Bereiche, wo Beryllium unverzichtbar ist. In optischen Geräten und für die Instrumente der Neutronen-, Röntgen- und γ -Strahltechnik kann Beryllium nicht durch andere Elemente ersetzt werden. [125]

Die Koordinationschemie des Berylliums mit *O*-Donormolekülen als Liganden ist schon länger bekannt. [130a-d] In der Literatur sind wenige Beryllium-Komplexe ($[\text{BeCl}_2(\text{L})_2]$) mit *N*-Donorliganden vollständig charakterisiert und beschrieben. [126a, 127, 128, 129, 130b, 131] Am Anfang dieses Jahrhundert berichteten *Schmidbaur et al.* über die Strukturen einer Reihe von Komplexen mit *N*-Donorliganden, u.a. Benzonitril, Pyridin, Piperidin und Diethylamin. [132]

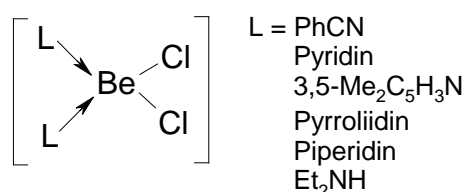


Abbildung 2.109: Be-Komplexe von *Schmidbaur et al.*

Die Be-Komplexe aus Abbildung 2.109 weisen eine tetraedrische Struktur auf. *B. Neumüller* und *K. Dehnicke* gelang die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von anionischen Chloroberyllaten $[\text{BeCl}_3(\text{L})]^-$, die mit dem entsprechende Bortrichloridaddukten $[\text{BCl}_3(\text{L})]$ isoelektronisch sind. [133a-c]

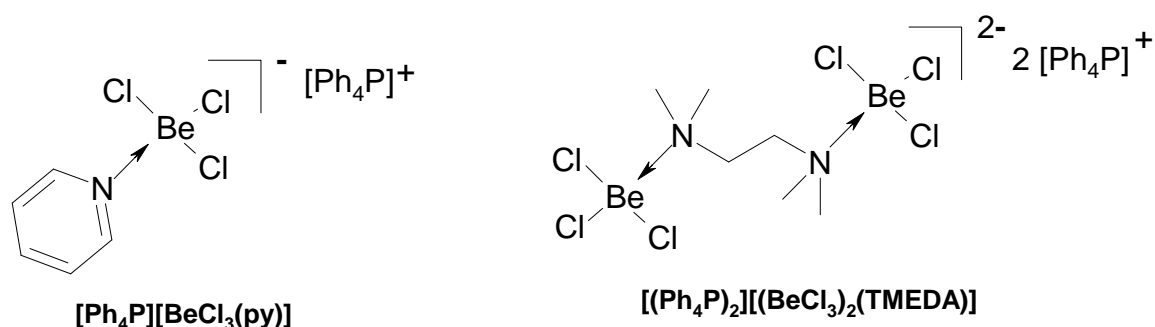


Abbildung 2.110: Chloridoberyllate mit Stickstoff-Donorliganden.

Darüber hinaus stellten *B. Neumüller* und *K. Dehnicke* eine kationische Spezies von Beryllium mit Phosphanimin-Liganden dar. [134]

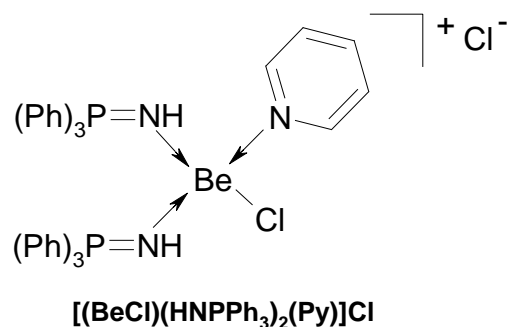


Abbildung 2.111: Phosphoranimino-Komplex von Beryllium.

Alle bisher diskutierten Beryllium-Komplexe besitzen die Koordinationszahl vier. Im Jahre 2006 veröffentlichten *B. Neumüller* und *K. Dehnicke* die Synthese und Charakterisierung eines fünffach koordinierten kationischen Beryllium-Komplexes. Die Umsetzung von BeCl_2 mit 12-Krone-4 (1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan) in Gegenwart von Antimonpentachlorid als Chloridionenakzeptor und Oxidationsmittel ergibt ein fünffach koordiniertes Be-Atom mit einem $[\text{SbCl}_4]$ -Anion, wobei das Anion eine Polymerstruktur aufweist.^[135]

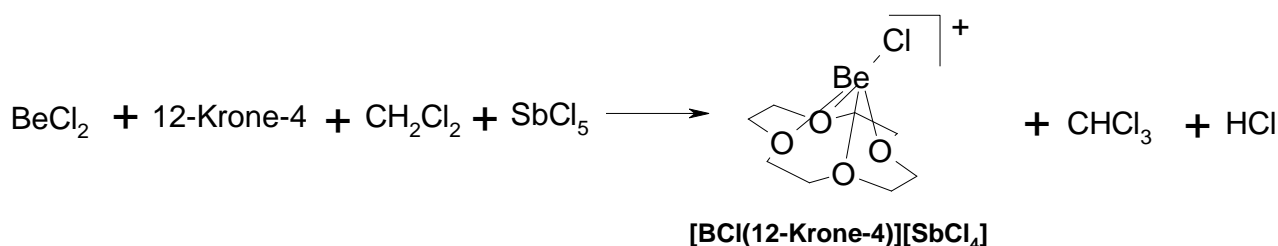


Abbildung 2.112: Fünffach koordiniertes Be-Atom.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, einen neuen Typ von Berylliumkomplexen darzustellen. Der Vater dieser Idee ist *Herr Prof. Dr. Kurt Dehnicke*. Durch die Koordination von BeCl_2 an einen chelatbildenden Liganden wie **TMGN** sollte ein tetraedrischer Beryllium-Komplex entstehen. Durch starke Lewis-Säuren sollte ein Halogenid abstrahiert werden und dadurch ein resonanzstabilisiertes, kationisches, trigonal-planares Beryllium-Kation erzeugt werden.

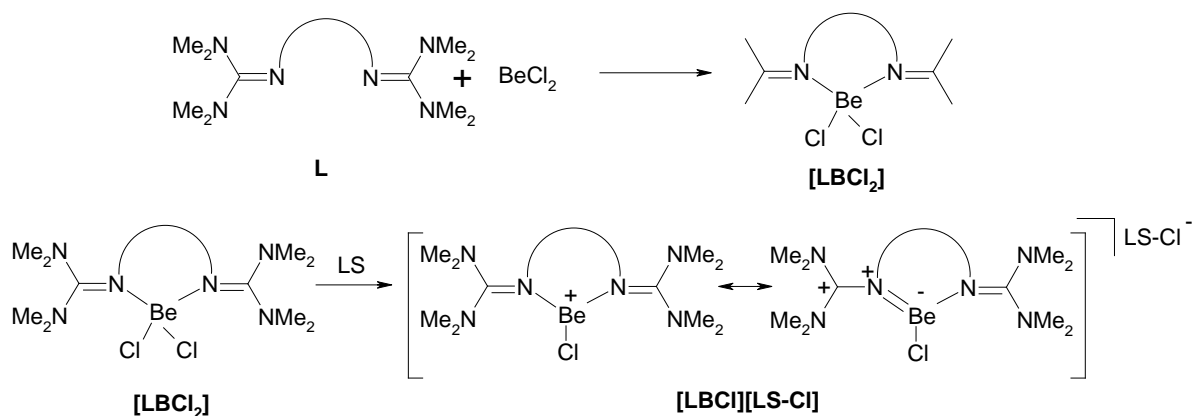


Abbildung 2.113: Synthesevorschlag für einen monokationischen Beryllium-Komplex der KZ 3.

Darstellung und Charakterisierung von [(TMGN)BeCl₂] (44)

In einer Glovebox wurde ein Äquivalent **TMGN** mit einem Äquivalent BeCl₂ in Acetonitril umgesetzt. Nach dreißig Minuten fiel ein farbloser Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit Acetonitril gewaschen und analysiert. Die Reaktion verläuft quantitativ.

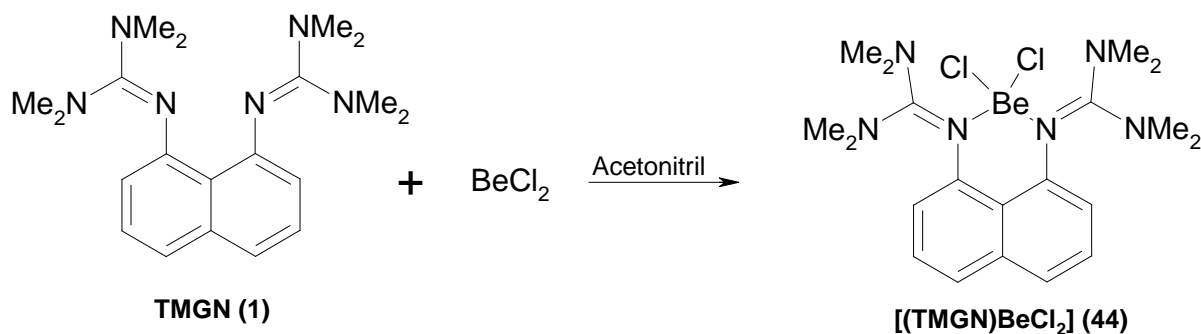


Abbildung 2.114: Der erste Protonenschwamm-Beryllium-Komplex.

Die Analyse des ¹H-NMR-Spektrums (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C) von [(**TMGN**)BeCl₂] (**44**) zeigt, dass die acht Methylgruppen ein Singulett bei 3.61 ppm ergeben. Beim freien Liganden werden die acht Methylgruppen bei 2.66 ppm beobachtet. Durch die Koordination von Be hat das Signal von Methylgruppen eine Tieffeldverschiebung erfahren, aber die Methylgruppen sind äquivalent geblieben. Die sechs Wasserstoffatome des Naphthalinsystems ergeben im aromatischen Bereich drei Signale statt zwei wie beim freien Ligand. Dieser Effekt wird auch bei Protonierung von **TMGN** beobachtet.^[15] Durch Koordination von Be wird ein breites Multipllett bei 7.04 ppm für die *ortho*-ständigen Protonen, ein breites Signal bei 6.87 ppm für *para*-ständige Protonen und schließlich ein *pseudo*-Triplett bei 5.74 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 4.13 Hz für *meta*-ständige Protonen beobachtet. Beim freien

Liganden **TMGN** beobachtet man einen Dublett von Dubletts bei 6.27 ppm für *meta*-ständige Protonen und ein Multipllett zwischen 7.23 und 7.13 ppm für *ortho*- und *para*-ständige Protonen.

Molekülstruktur von [(TMGN)BeCl₂] (44)

Die für die Kristallstrukturbestimmung geeigneten Kristalle von [(TMGN)BeCl₂] (44) wurden aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung gewonnen. Die Probenpräparation, Strukturlösung und Strukturverfeinerung wurden von *Prof. Dr. B. Neumüller* am Fachbereich Chemie der Universität Marburg vorgenommen. Abbildung 2.115 zeigt die Molekülstruktur von [(TMGN)BeCl₂]. Die wichtigsten Strukturdaten können Tabelle 2.22 entnommen werden, der vollständige Datensatz ist im Anhang zu finden.

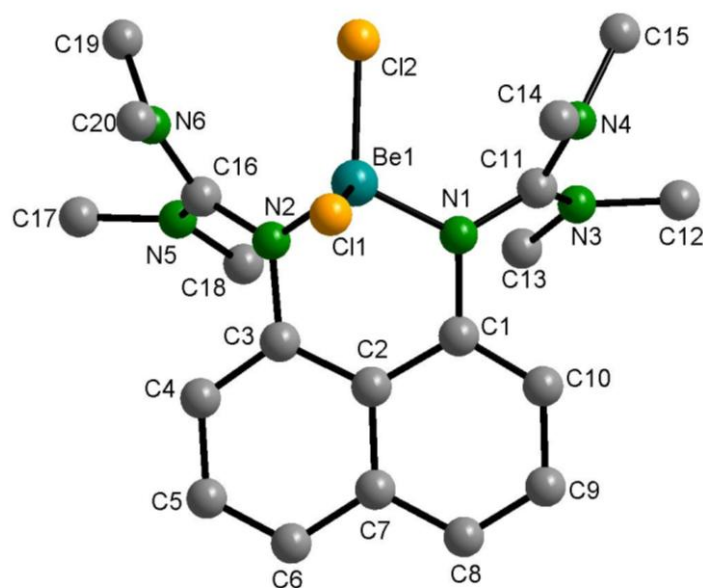


Abbildung 2.115: Molekülstruktur von [(TMGN)BeCl₂] im Kristall.

Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, dass die N1- und N2-Atome nahezu perfekt auf der Ebene des Naphthalinringes liegen. Dies zeigen die Torsionswinkel N2-C3-C2-C7 und N1-C1-C2-C7, die 176.1° und 175.9° betragen. Der N1...N2-Abstand beträgt 265.7 pm. Dieser Abstand ist in der protonierten Base [TMGN-H]⁺ um 5.4 pm länger als im Beryllium-Komplex. Im Gegensatz dazu liegt das Beryllium-Atom oberhalb der vom Naphthalingerüst gebildeten Ebene, was deutlich am Diederwinkel Be1-N1-C1-C10 (152.2°) zu sehen ist. Das Berylliumatom befindet sich in einer annähernd idealen tetraedrischen Umgebung (s. Abbildung 2.116).

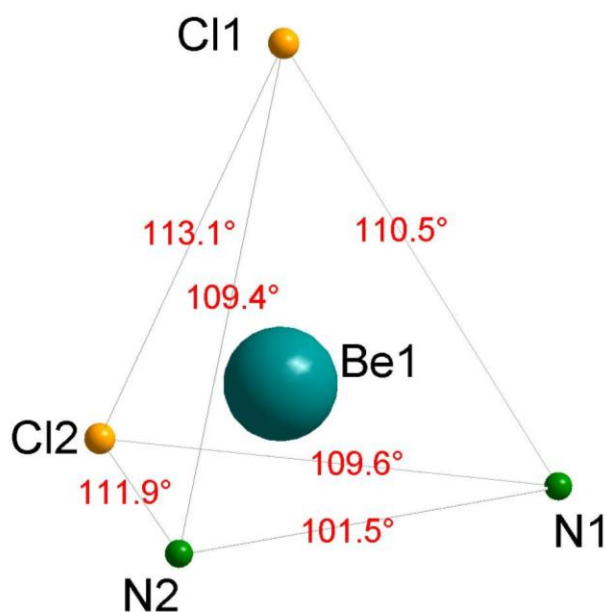
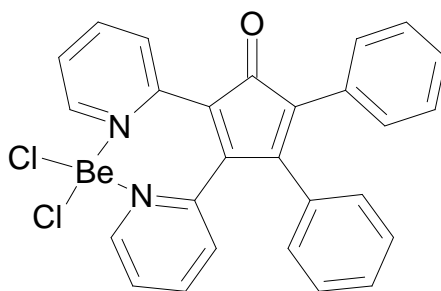


Abbildung 2.116: Annähernd ideal tetraedrische Umgebung des Berylliumatoms.

Dabei betragen die Bindungsabstände Be1-N1 171.0 pm, Be1-N2 171.8 pm, Be1-Cl1 203.7 pm und Be1-Cl2 203.3 pm. Im literaturbekannten Komplex $[\text{BeCl}_2\text{py}_2]$ ^[132] betragen die entsprechende Be-N-Abstände jeweils 175.8 pm und 174.1 pm. In der Literatur sind wenige Beispiele für Beryllium-Komplexen vom Typ $[\text{LBeCl}_2]$ bekannt, wobei L ein Chelatligand sein soll. Eine der aktuelleren Arbeiten von Prof. Dehnicke zeigt, dass BeCl_2 mit einem zweizähligen Ligandensystem wie 2,5-Diphenyl-3,4,-di(pyrid-2-yl)cyclopent-2,4-dienon **45**^[136] einen tetraedrischen Komplex bildet.^[137]



[(45)BeCl₂] (46)

Abbildung 2.117: Beryllium-Komplex mit einem Chelat-Liganden.

In dem in Abbildung 2.117 dargestellten Komplex betragen die Be-N Abstände 176.6 pm und 176.7 pm. Sie weisen keine signifikanten Änderungen im Vergleich zu $[\text{BeCl}_2\text{py}_2]$ auf. Auf Grund der fixierten Stickstoffatome des Donorzentrums und der höheren Elektronendichte ist

TMGN im Vergleich zu **45** ein besserer Donor. Die entsprechenden Be-N-Abstände sind 5.6 pm bzw. 4.9 pm kürzer als in **46**.

Die Guanidin-Zentren C11 und C16 sind trigonal-planar von Stickstoffatomen umgeben wie in **TMGN**. In Kapitel 2.1.6 wurde der Strukturparameter ρ für Guanidine eingeführt.^[15] Dieser ρ -Wert gibt das prozentuale Verhältnis der Verkürzung bzw. Verlängerung der drei C-N-Bindungen im Guanidin-Rest um das zentrale C-Atom wieder und beschreibt damit sehr gut die Delokalisierung der Elektronenpaare in den einzelnen Guanidin-Einheiten (s. Abbildung 2.12).

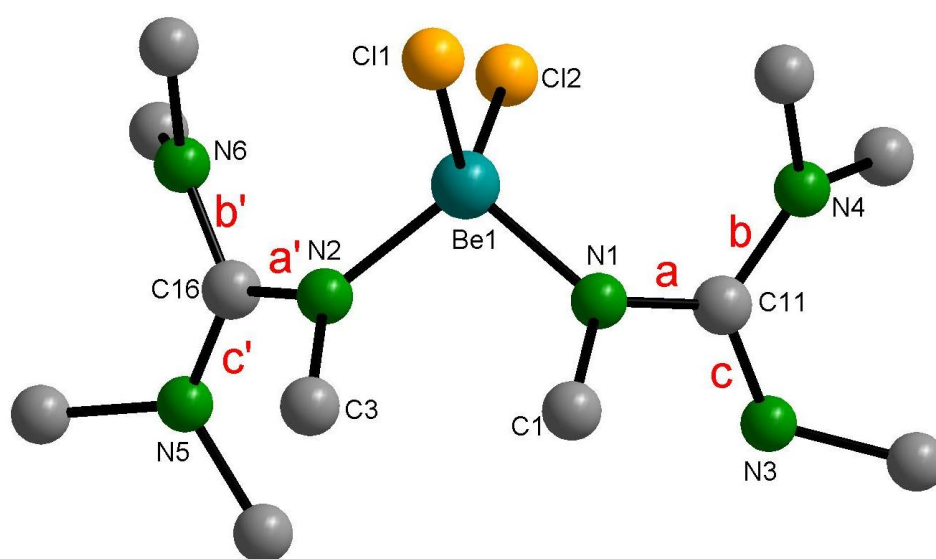


Abbildung 2.118: Strukturfragment von [(TMGN)BeCl₂].

Aus Abbildung 2.118 können die relevanten Bindungen für den Struktur-Parameter ρ entnommen werden. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung 2.1 (s. Kapitel 2.1.6). Der ρ -Wert beträgt für das C11-Guanidin- und für das C16-Guanidin-Zentrum jeweils 1.00. Der ρ -Wert beträgt im symmetrischen Kation wie [C(NMe₂)₃]⁺ ebenfalls 1.00.^[64] Daraus folgt, dass durch die Koordination einer der stärksten Lewis-Säuren (BeCl₂) die Donoreigenschaft des Guanidin-Fragments nicht nur auf das koordinierende Stickstoffatom N1 bzw. N2 konzentriert ist, sondern durch das gesamte Guanidinfragment unterstützt wird.

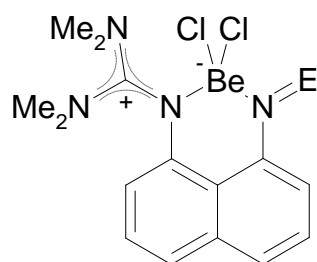


Abbildung 2.119: Ladungsverteilung in [(TMGN)BeCl₂].

Durch die Koordination von BeCl₂ befinden sich beide Guanidin-Reste in *syn*-Stellung zueinander. Die Diederwinkel C16-N2-C3-C4 und C11-N1-C1-C10 betragen 30.8° und 33.9°. Die Torsionswinkel C1-C2-C7-C6 bzw. C3-C2-C7-C8 (178.7° bzw. 177.6°) zeigen, dass das Naphthalingerüst nahezu planar ist.

Nach der Darstellung und Charakterisierung von [(TMGN)BeCl₂] wird im Folgenden versucht, den in Abbildung 2.113 gezeigten trigonal-planaren kationischen Komplex darzustellen.

Tabelle 2.22: Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] von [(TMGN)BeCl₂].

Be1-Cl1	203.8(2)	C2-C3	144.0(3)	Cl1-Be1-Cl2	113.1(1)
Be1-Cl2	203.3(2)	C3-C4	138.2(3)	N2-Be1-N1	101.6(1)
Be1-N2	171.8(3)	C4-C5	140.4(3)	N2-Be1-Cl2	111.9(1)
Be1-N1	171.0(3)	C5-C6	135.4(3)	N1-Be1-Cl2	109.7(1)
C11-N1	134.3(2)	C6-C7	141.5(3)	C16-N2-C3-C4	30.8(2)
C11-N3	135.3(2)	C7-C8	141.1(3)	C11-N1-C1-C9	33.9(2)
C11-N4	134.5(2)	C8-C9	135.4(3)	C1-C2-C7-C6	178.7(2)
C16-N2	134.6(2)	C9-C10	140.4(3)	C3-C2-C7-C8	177.6(2)
C16-N6	134.3(2)	C10-C1	137.6(3)	ΣN1°	359.7
C16-N5	135.1(2)	C2-C7	144.0(3)	ΣN2°	359.9
N2-C3	142.1(2)	N1...N2	265.6(2)	ΣC11°	360.0
N1-C1	142.0(2)	Cl1-Be1-N1	110.5(1)	ΣC16°	360.0
C1-C2	142.8(3)	Cl1-Be1-N2	109.4(1)		

Da in der Literatur bis dato keine kationischen Beryllium-Verbindungen mit der Koordinationszahl drei vom Typ [L₂BeCl]⁺ beschrieben worden sind, wurde versucht, die starken Donoreigenschaften der Guanidinreste zu nutzen, um einen Chloridoliganden am Beryllium zu abstrahieren und dadurch mesomeriestabilisierte Kationen zu bilden. (s. Abbildung 2.113). Als Reagenzien wurden starke Lewisäuren (Antimonpentachlorid, SbCl₅) sowie Silbersalze (Silbertriflat und -perchlorat) verwendet.

Umsetzung von [(TMGN)BeCl₂] mit Antimonpentachlorid

Der in Acetonitril und THF unlösliche bzw. schwer lösliche Komplex [(TMGN)BeCl₂] wurde in Dichlormethan bei -78 °C mit SbCl₅ umgesetzt (s. Abbildung 2.120).

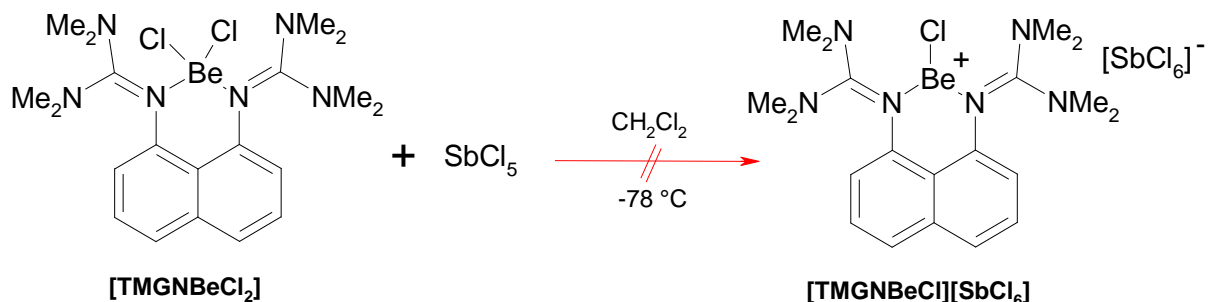


Abbildung 2.120: Versuch der Chloridabstraktion an [(TMGN)BeCl₂] mit SbCl₅.

Die Reaktion verlief unter Bildung einer violetten Lösung. Der nach der Aufarbeitung isolierte violette Feststoff wurde NMR-spektroskopisch und ESI-massenspektrometrisch untersucht. Beide Analysemethoden zeigten lediglich protonierten Liganden ohne Hinweise auf das gewünschte Produkt.

Umsetzung von [(TMGN)BeCl₂] mit AgX-Salzen (X⁻: TfO⁻, ClO₄⁻)

Ein Äquivalent [(TMGN)BeCl₂] wurde in Dichlormethan gelöst, mit überschüssigem Silbertriflat bzw. Silberperchlorat versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konnte durch NMR-Kontrolle keine Reaktion festgestellt werden. Danach wurde die Reaktionslösung fünf Tage bei 60 °C gerührt, was auch zu keiner feststellbaren Reaktion führte.

Beide Reaktionen führten somit zu keiner identifizierbaren kationischen Beryllium-Spezies, allerdings ist es gelungen, ein neues, mit dem als Komplexliganden kaum verwendeten Protonenschwamm **TMGN**, Säure-Base-Addukt darzustellen.

2.4.2.2 Anwendung von Protonenschwämmen und anderen Guanidin-Liganden in einer Kreuzkupplungsreaktion nach Buchwald

In Kapitel 2.2 und 2.3.2.3 wurden die Bedeutung der C-N-Kreuzkupplungsreaktionen und deren historischen Entwicklung dargestellt und diskutiert (s. Kapitel 2.2 und 2.3.2.3). Die folgende Abbildung zeigt eine Amidierungsreaktion eines Arylhalogenids nach *Buchwald*.^[114]

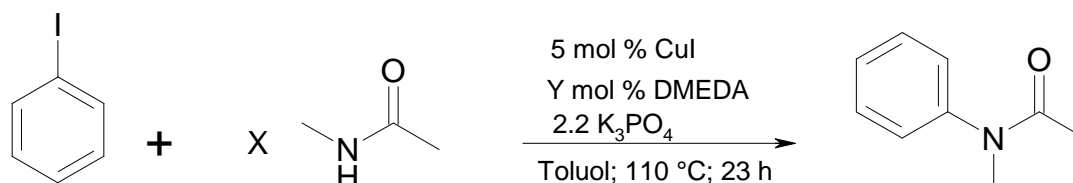


Abbildung 2.121: Darstellung von *N*-Methylphenylacetamid nach *Buchwald*.

Die Ausbeute an *N*-Methylphenylacetamid beträgt 67%, wenn ein Äquivalent Iodbenzol mit 1.2 Äquivalenten *N*-Methylacetamid in Gegenwart von 5 mol% CuI und 10 mol% **DMEDA** als Ligand eingesetzt wird. Wird die Menge an *N*-Methylacetamid von 1.2 auf drei Äquivalente erhöht und die Menge des Liganden **DMEDA** verdoppelt, steigt die Ausbeute unter ansonsten gleichen Bedingungen auf 87%.^[114]

Diese Modellreaktion wird im Folgenden wiederholt aufgegriffen, um eine mögliche Anwendung der Protonenschwämme zu diskutieren. Bevor die Umsetzungen von *N*-Methylacetamid mit Iodbenzol in Gegenwart der Protonenschwämme präsentiert werden, wird die Darstellung eventuell isolierbarer Zwischenstufen des von *Buchwald* postulierten Reaktionszyklus^[114] untersucht.

Umsetzung von TMGN mit Kupfer(I)-halogeniden

In Abbildung 2.96 ist der postulierte Reaktionszyklus der Amidierungsreaktion von Arylhalogeniden dargestellt. Dabei stellt sich die Frage, ob es möglich ist, Protonenschwämme einerseits als Liganden für das Cu(I)-Zentrum zu verwenden, somit das **DMEDA** zu ersetzen, bzw. ob Protonenschwämme als Base geeignet sind, wobei sie das Kaliumphosphat ersetzen sollen. In den folgenden Reaktionen wird stellvertretend für die Klasse der Protonenschwämme **TMGN** eingesetzt. CuI und CuBr·SMe₂ wurden von ACROS erworben. CuCl wurde nach Literaturvorschrift^[138] synthetisiert.

Bei allen drei untersuchten Reaktionen wurde der jeweils in Acetonitril gelöste Ligand **TMGN** mit jeweils einem Äquivalent CuX (X = I, Br (als Dimethylsulfidaddukt), Cl) versetzt

und eine Stunde bei RT gerührt und aufgearbeitet. Alle drei Reaktionen verlaufen quantitativ zum gewünschten Kupferkomplex.

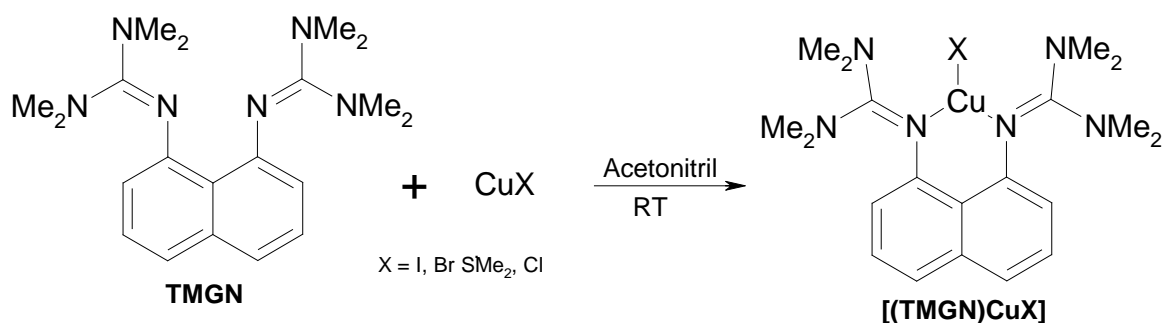


Abbildung 2.122: Die Reaktion von TMGN mit Cu(I)-halogeniden.

¹H-NMR-spektroskopische Betrachtungen der [(TMGN)CuX]-Komplexe (X= I, Br, Cl)

[(TMGN)CuI] (47) ist ein grauer Feststoff. Er zersetzt sich bei Kontakt mit Luftsauerstoff bzw. -feuchtigkeit schlagartig. [(TMGN)CuI] ist in Lösung stabiler gegenüber Luftsauerstoff bzw. -feuchtigkeit als [(TMGN)CuBr] (48) und [(TMGN)CuCl] (49).

Die Analyse des ¹H-NMR-Spektrums (CD₃CN, 300 MHz, 25 °C) von [(TMGN)CuI] zeigt, dass die acht Methylgruppen ein Singulett bei 2.78 ppm ergeben. Beim freien Liganden wird das Signal der Methylgruppen bei 2.66 ppm beobachtet. Die sechs Wasserstoffatome des Naphthalinsystems ergeben im aromatischen Bereich drei Signalsätze statt zwei wie beim freien Ligand. Diesen Effekt beobachtet man auch bei protonierten Spezies von TMGN^[15] oder bei der Koordination durch BeCl₂. Bei dem Lewis-Säure-Base-Addukt mit CuI wird im Spektrum ein breites Dublett bei 7.26 ppm für die *ortho*-ständigen Protonen mit einer Kopplungskonstante von 7.9 Hz, bei 7.16 ppm ein Dublett vom Dublett für die *meta*-ständigen Protonen mit einer Kopplungskonstante von 7.6 Hz sowie ein breites Dublett bei 6.12 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.6 Hz für die *para*-ständigen Protonen beobachtet. Beim freien Liganden TMGN wird lediglich ein Dublett vom Dublett bei 6.27 ppm für die *meta*-ständigen Protonen und ein Multiplett zwischen 7.23 und 7.13 ppm für die *ortho*- und *para*-ständigen Protonen beobachtet. EI-massenspektrometrische Untersuchungen zeigen nur freien Liganden, was darauf schließen lässt, dass der NMR-charakterisierte Komplex unter diesen Messbedingungen nicht stabil zu sein scheint.

[(TMGN)CuBr] ist ein gelber Feststoff. Er zersetzt sich genau wie [(TMGN)CuI] auch bei Kontakt mit Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN₃, 300 MHz, 25 °C) von [(TMGN)CuBr] (48) zeigt drei Signalsätze im aromatischen Bereich und ein Singulett für die Methylgruppen im

aliphatischen Bereich. Durch die Koordination von CuBr an **TMGN** wird ein Dublett bei 7.38 ppm für die *ortho*-ständigen Protonen mit einer Kopplungskonstante von 9.0 Hz, ein *pseudo*-Triplet für die *meta*-ständigen Protonen bei 7.29 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz und für die *para*-ständigen Protonen ein Dublett bei 6.28 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz beobachtet. Die Signale der Protonen des Naphthalinrings haben sowohl im [(**TMGN**)CuI] als auch im [(**TMGN**)CuBr] ähnliche chemische Verschiebungen. Die acht Methylgruppen im [(**TMGN**)CuBr] werden jedoch als Singulett bei 2.07 ppm beobachtet. Im Vergleich zum [(**TMGN**)CuI] und **TMGN** sind die Methylgruppen im [(**TMGN**)CuBr] stark hochfeldverschoben. Auch hier zeigt die EI-Massenspektrometrie nur den freien Liganden.

[(**TMGN**)CuCl] (**49**) ist ein gelber Feststoff. Er zersetzt sich ebenfalls bei Kontakt mit Luftsauerstoff bzw. -feuchtigkeit schlagartig und wird schwarz. Von den drei dargestellten Komplexen ist [(**TMGN**)CuCl] der instabilste und zersetzt sich besonders leicht. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung wurde in CD₃CN bei 300 MHz und 25 °C durchgeführt. Im aromatischen Bereich werden ebenfalls drei Signalsätze mit einem gleichen Aufspaltungsmuster wie im [(**TMGN**)CuBr] und [(**TMGN**)CuI] beobachtet. Die *ortho*-ständigen Protonen ergeben ein Dublett bei 7.28 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.0 Hz. Bei 7.17 ppm wird ein *pseudo*-Triplet für die *meta*-ständigen Protonen mit einer Kopplungskonstante von 8.0 Hz beobachtet, wobei die *para*-ständigen Protonen bei 6.17 ppm (Dublett, ³J_{HH} = 9.0 Hz) zu finden sind. Im aliphatischen Bereich wird ein Singulett für die acht Methyl-Gruppen bei 2.76 ppm beobachtet. Das Protonenspektrum der Verbindung ist eher vergleichbar mit [(**TMGN**)CuI] als mit [(**TMGN**)CuBr].

Molekülstrukturen von [(TMGN**)CuX] (X= I, Br, Cl)**

Die für die Kristallstrukturbestimmung geeigneten Einkristalle von [(**TMGN**)CuX] (X= I, Br, Cl) konnten aus konzentrierten Acetonitril-Lösungen gewonnen werden. Ausgewählte Atomabstände [pm], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] können Tabelle 2.23 entnommen werden, die vollständigen Datensätze sind im Anhang zu finden. Die Molekülstrukturen von [(**TMGN**)CuI], [(**TMGN**)CuBr] und [(**TMGN**)CuCl] sind in Abbildung 2.123 dargestellt.

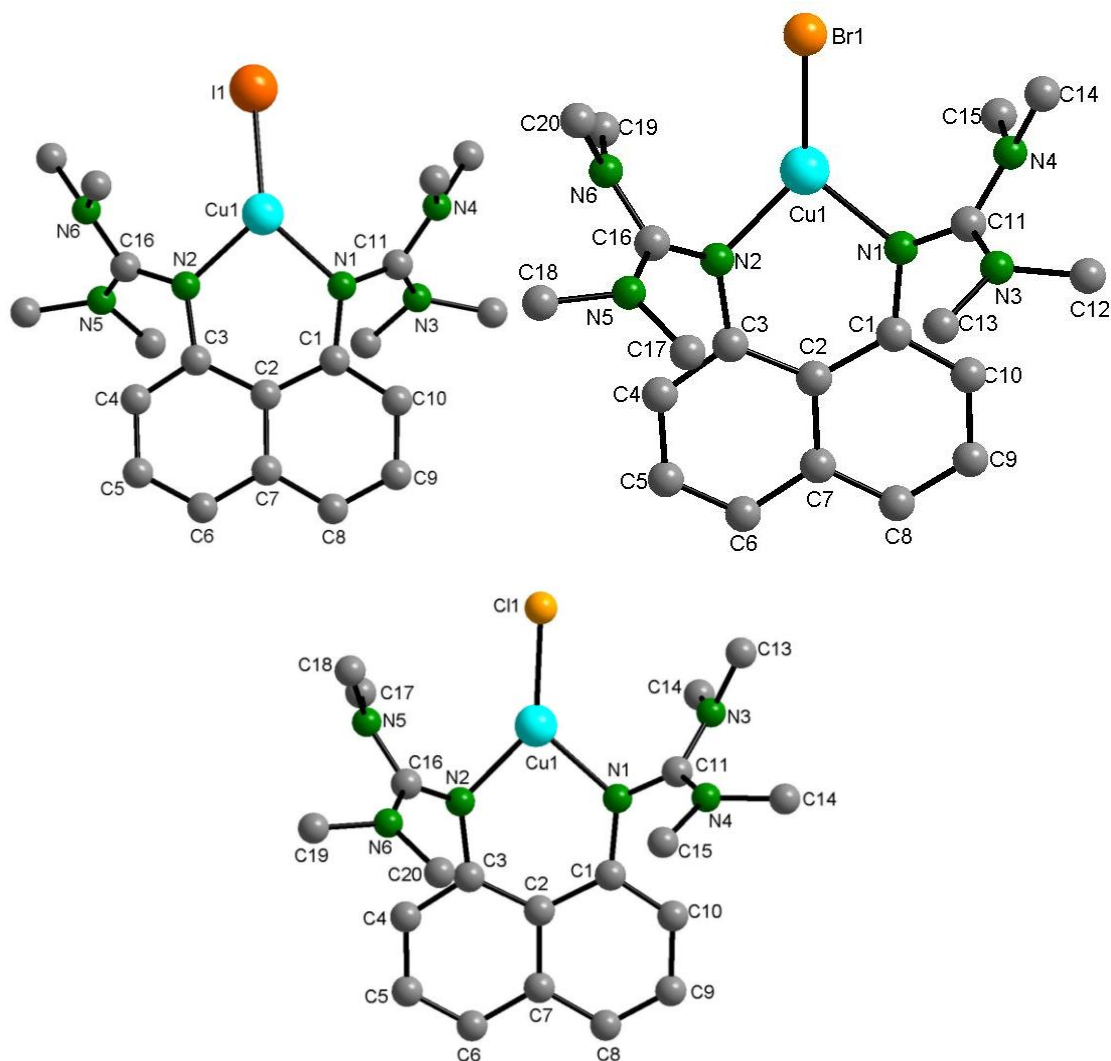


Abbildung 2.123: Molekülstrukturen von [(TMGN)CuX] (X= I (47), Br (48), Cl (49)) im Kristall.

Die Diederwinkel in [(TMGN)CuI] innerhalb des Chelatringes ($N2-C3-C2-C7 = 176.9^\circ$, $N1-C1-C2-C7 = 175.2^\circ$) zeigen, dass die N1- und N2-Atome (die Basizitätszentren) im Gegensatz zum freien Liganden **TMGN** nahezu in der vom Naphthalingerüst gebildeten Ebene liegen. Der N1-N2-Abstand beträgt 290.4 pm, was durch die Koordination des relativ großen Kupferatoms zu erklären ist (vergleiche **TMGN**: 271.7 pm, [(TMGN-H)PF₆]: 259.3 pm und [(TMGN)BeCl₂]: 265.7 pm). Dieser Effekt hat aber keinen Einfluss auf die Planarität des Naphthalinrings, wie die Torsionswinkel C1-C2-C7-C6 und C3-C2-C7-C8 (177.2° bzw. 178.8°) zeigen. Die Torsionswinkel Cu1-N1-C1-C2 und Cu1-N2-C3-C2 betragen jeweils 0.3° und 3.5° . Daraus folgt, dass das Cu-Atom ebenfalls in der Ebene des Naphthalins liegt. Cu1 ist trigonal-planar koordiniert, die Summe der Winkel um Cu1 beträgt $\Sigma Cu^\circ = 358.6^\circ$. Dabei betragen die Bindungsabstände Cu1-I1 245.7 pm, Cu1-N1 197.8 pm und Cu1-N2 197.1 pm. Mit dem Liganden 1,3-Bis-(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)-propan (**BTMGP**) untersuchten *Henkel et al.* die Koordinationschemie von Kupfer(I)-, Kupfer(II)- und Eisen(II)-Salzen.^[45]

Das Cu-Atom befindet sich im [(BTMGP)CuI] wie im [(TMGN)CuI] in trigonal-planarer Umgebung. Die Cu-N-Abstände liegen bei 201.0 und 200.2 pm, der Abstand Cu-I beträgt 249.1 pm. Durch die Koordination von CuI befinden sich wie im [(TMGN)BeCl₂] beide Guanidin-Reste in *syn*-Position zueinander. Die Torsionswinkel C16-N2-C3-C4 und C11-N1-C1-C9 betragen 38.3° und 33.9°.

Tabelle 2.23: Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] von TMGNCuX (X = I, Br, Cl).

	TMGNCuI	TMGNCuBr	TMGNCuCl
N2-C16	133.5(3)	133.2(3)	132.5(3)
C16-N6	135.7(3)	135.9(3)	135.9(3)
C16-N5	135.6(2)	135.8(3)	135.7(3)
N1...N2	290.4(3)	290.1(3)	287.6(3)
N1-C11	133.2(3)	132.7(3)	124.6(3)
C11-N3	135.0(4)	137.1(3)	136.1(4)
C11-N4	137.2(3)	134.2(3)	135.8(3)
Cu1-X1	245.7(1)	228.7(1)	217.0(1)
Cu1-N1	197.8(2)	197.1(2)	199.2(2)
Cu1-N2	197.1(1)	197.3(1)	196.5(2)
C1-N1-Cu1-X1	167.1(2)	172.5(2)	178.4(2)
C3-N2-Cu1-X1	169.8(1)	172.7(2)	175.7(2)
N2-C3-C2-C7	176.9(2)	178.1(2)	179.3(2)
N1-C1-C2-C7	175.2(2)	177.0(2)	171.4(2)
Cu1-N1-C1-C10	173.4(2)	172.0(2)	171.3(2)
Cu1-N2-C3-C4	171.5(2)	169.9(1)	159.7(2)
C16-N2-C3-C4	38.3(3)	35.6(3)	40.6(4)
C11-N1-C1-C9	33.9(3)	39.4(3)	33.7(4)
C1-C2-C7-C6	177.2(3)	179.7(2)	178.1(3)
C3-C2-C7-C8	178.8(2)	180.0(2)	179.6(2)
ΣC16°	360.0	360.0	360.0
ΣC11°	360.0	359.9	359.9
ΣCu1°	358.6	358.0	358.4
C1-C2	144.7(4)	143.6(4)	144.8(4)
C2-C3	144.2(3)	145.1(3)	143.2(3)
C3-C4	137.8(4)	137.2(4)	138.3(4)
C4-C5	139.3(5)	139.8(4)	139.4(4)
C5-C6	135.7(5)	135.1(5)	134.6(5)
C6-C7	141.6(4)	140.6(5)	141.7(4)
C7-C8	142.2(4)	141.1(4)	140.5(4)
C8-C9	134.4(5)	134.8(5)	134.7(5)
C9-C10	140.1(5)	138.6(5)	139.9(5)
C2-C7	143.9(4)	144.2(4)	144.8(3)
C10-C1	138.5(4)	138.5(4)	137.7(3)

Die strukturellen Eigenschaften von [(TMGN)CuBr] sind denen des [(TMGN)CuI] ähnlich. Es wurde in der Literatur kein vergleichbarer zweizähliger Guanidin-Kupfer(I)-bromid-Komplex gefunden. Das Basizitätszentrum liegt innerhalb der Ebene des Naphthalinrings. Der N1...N2-Abstand liegt in der gleichen Größenordnung wie im [(TMGN)CuI], was wiederum durch die Koordination des großen Kupferkations zu erklären ist. Dieser Effekt hat

hier auch keinen Einfluss auf die Planarität des Naphthalinringes. Die Torsionswinkel Cu1-N1-C1-C2 und Cu1-N2-C3-C2 betragen jeweils 3.2° und 5.3° . Im Vergleich mit [(TMGN)CuI] weicht die Ebene des Naphthalins gegenüber der vom Kupferatom und dessen Liganden ab. Das Kupferatom ist trigonal-planar koordiniert, die Summe der Winkel um Cu1 beträgt $\Sigma\text{Cu}^\circ = 358.0^\circ$. Dabei betragen die Bindungsabstände Cu1-Br1 228.7 pm, Cu1-N1 197.1 pm und Cu1-N2 197.3 pm. Durch die Koordination von CuBr befinden sich beide Guanidin-Reste in *syn*-Position zueinander. Die Torsionswinkeln C16-N2-C3-C4 und C11-N-C1-C9 betragen 35.6° und 39.4° .

Die strukturellen Eigenschaften von [(TMGN)CuCl] sind ähnlich wie bei [(TMGN)CuI] und [(TMGN)CuBr]. Im Vergleich zu [(TMGN)CuBr] und [(TMGN)CuI] jedoch weichen die Donorstickstoffatome N1 und N2 in die gleiche Richtung, allerdings unterschiedlich stark von der mittleren Naphthalinebene ab. Der Torsionswinkel N1-C1-C2-C7 beträgt 171.3° , während N2-C3-C2-C7 bei 179.3° liegt. Daraus folgt, dass das N2-Atom fast auf der mittleren Ebene des Naphthalins liegt, während das N1-Atom um 8.7° aus dieser Ebene herausragt. Dies hat auch eine Auswirkung auf den N1...N2-Abstand, so dass dieser in [(TMGN)CuCl] bei 287.6 pm liegt, während diese Abstände jeweils im [(TMGN)CuI] 290.4 pm und im [(TMGN)CuBr] 290.1 pm betragen. Durch das Kupferatom werden die beiden Atome N1- und N2-Atome auseinander gedrückt, was jedoch ansonsten keine wesentliche Änderung bezüglich des Naphthalinsystems nach sich zieht. Das Kupferatom ist trigonal-planar koordiniert, die Summe der Winkel um Cu1 beträgt $\Sigma\text{Cu}^\circ = 358.4^\circ$. Dabei betragen die Bindungsabstände Cu1-C11 217.0 pm, Cu1-N1 199.2 pm und Cu1-N2 196.5 pm. *Tamm et al.* haben kürzlich einen ethylenverbrückten Bis-(imidazolin-2-imino)-Cu(I)-chlorid-Komplex veröffentlicht (vgl. Abbildung 1.28).^[48] In diesem Komplex betragen die entsprechenden Cu-N-Abstände 200.2 und 205.8 pm sowie der Cu-Cl-Abstand 215.9 pm.

Im Vergleich zu [(TMGN)CuI] und [(TMGN)CuBr] fällt auf, dass die Abstände Cu-N1 und Cu-N2 unterschiedlich lang sind, diese Werte betragen für [(TMGN)CuI] 197.8 pm und 197.1 pm und für [(TMGN)CuBr] 197.1 pm und 197.3 pm. Durch die Koordination von CuCl an TMGN befinden sich beide Guanidin-Reste in *syn*-Position zueinander. Die Torsionswinkeln C16-N2-C3-C4 und C11-N1-C1-C9 betragen 40.6° und 33.7° .

In allen drei TMGN-Kupfer-Komplexen sind die Guanidin-Zentren C11 und C16 wie bei [(TMGN)BeCl₂] trigonal-planar umgeben. Die für den Strukturparameter ρ relevanten Bindungen der jeweiligen Komplexe sind in Abbildung 2.124 dargestellt.

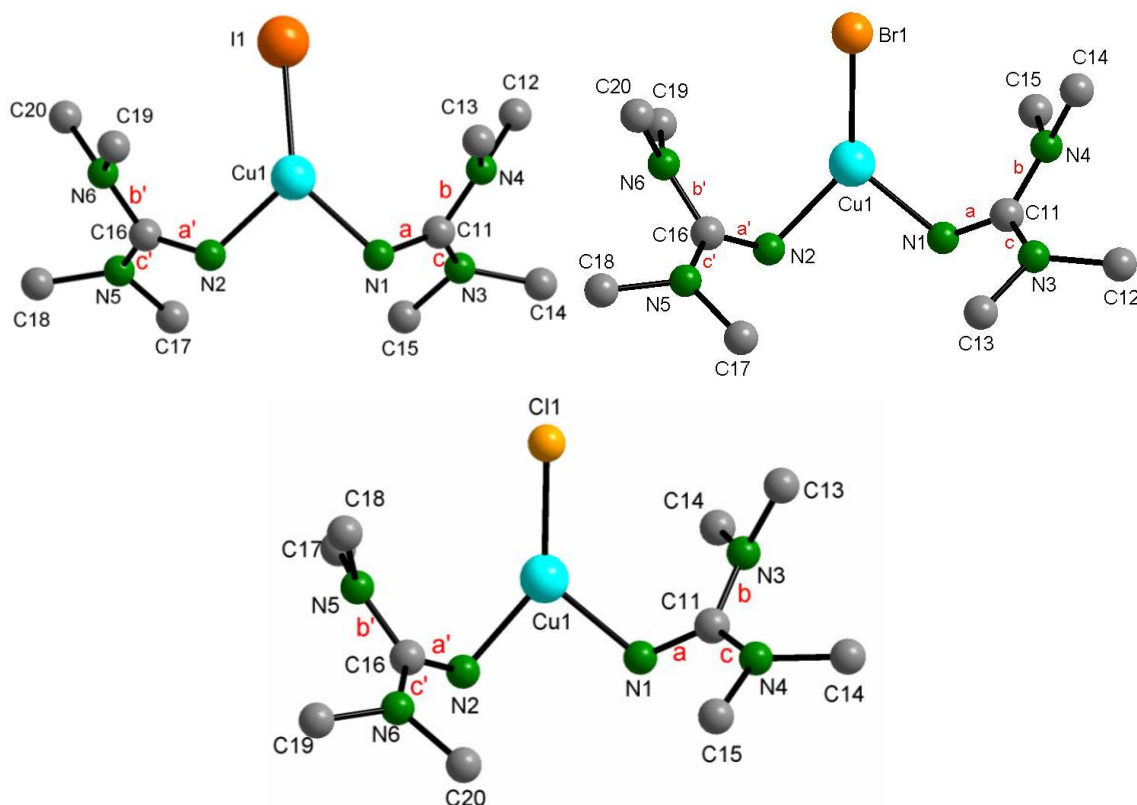


Abbildung 2.124: Strukturfragmente von [(TMGN)CuX] (X= I, Br, Cl).

Der Strukturparameter ρ kann gemäß Gleichung 2.1 (s. Kapitel 2.1.6) berechnet werden. In der Tabelle 2.24 sind die relevanten Bindungslängen um die Guanidin-Zentren aufgelistet.

Tabelle 2.24: Relevante Bindungslängen für den Strukturparameter ρ .

		[TMGNCuI]		[TMGNCuBr]		[TMGNCuCl]	
		Σ C11	Σ C16	Σ C11	Σ C16	Σ C11	Σ C16
a	a'	133.2 pm	133.5 pm	132.7 pm	133.2 pm	132.8 pm	132.5 pm
b	b'	135.0 pm	135.7 pm	134.2 pm	135.9 pm	136.1 pm	135.7 pm
a	b'	137.2 pm	135.6 pm	137.1 pm	135.8 pm	135.8 pm	132.5 pm

Der anhand von Tabelle 2.23 berechnete Strukturparameter ρ für die Komplexe beträgt jeweils 0.98 für [(TMGN)CuI] und [(TMGN)CuBr], für [(TMGN)CuCl] liegt er bei 0.97. Das deutet darauf hin, dass die Donoreigenschaften der Guanidineinheiten im Chlorokomplex schwächer ausgeprägt sind als bei den anderen Halogenidokomplexen, was sich mit einer stärkeren Lokalisierung der Bindungselektronen innerhalb der Guanidinbausteine (und damit mit einem kleineren ρ -Wert) erklären lässt.

Während der Synthese der Protonenschwamm-Kupfer-Komplexe fiel auf, dass [(TMGN)CuCl] wesentlich instabiler ist als [(TMGN)CuI], was möglicherweise mit der

stärkeren Verzerrung des Protonenschwammgerüsts im Chlorderivat zu erklären ist. Diese führt dazu, dass das Kupferatom zu einer Seite hin aus der Ebene des Naphthalingerüsts herausgedrückt wird und somit einem Angriff durch z.B. Sauerstoff oder Wasser besser zugänglich ist. Daraus kann gefolgert werden, dass CuI mit chelatisierenden Diaminliganden einen robusteren *in situ* erzeugten Katalysator für Amidierungsreaktionen von Arylhalogeniden bildet als CuCl oder CuBr.

2.4.2.3 Umsetzung von [(TMGN)CuI] mit N-Methylacetamid

In der folgenden Abbildung ist ein Ausschnitt aus dem postulierten Katalysezyklus für die N-Methylacetamidierung von Iodbenzol gezeigt. Der vollständige Katalysezyklus ist in Abbildung 2.33 dargestellt.

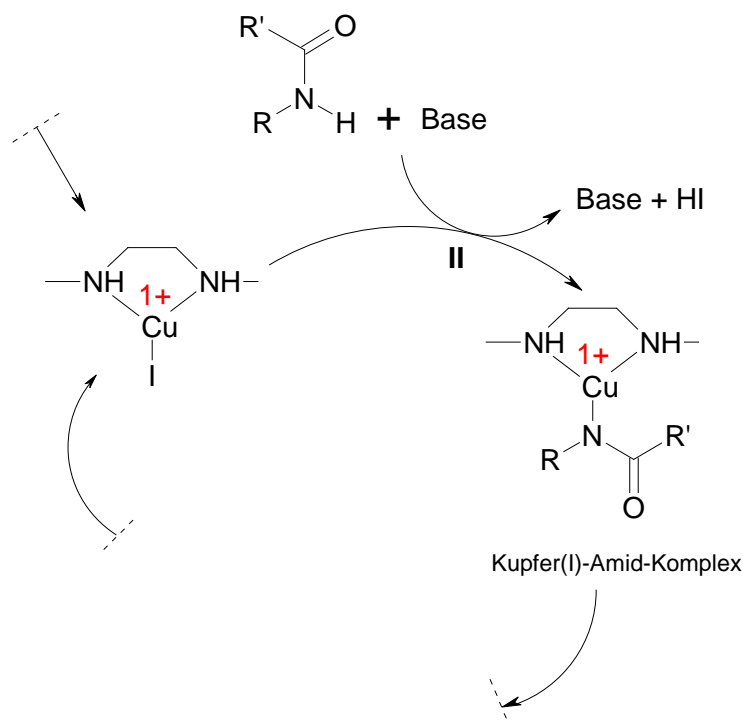


Abbildung 2.125: Ausschnitt aus dem postulierten Katalysezyklus der *Buchwald*-Reaktion.^[114]

Laut dem Katalysezyklus aus Abbildung 2.125 sollte deprotoniertes Amid über das anionische Stickstoffatom an das Cu(I)-Zentrum koordinieren und dabei das Iodatomben aus der Koordinationssphäre verdrängen (Schritt II). Dabei entsteht ein Kupfer(I)-Amid-Komplex als reaktives Zwischenprodukt. Um diesen Schritt zu vollziehen, muss die Base bestimmte Anforderungen erfüllen. Nach *Buchwald et al.* sollte der pK_{BH^+} -Wert der eingesetzten Base nicht deutlich größer sein als derjenige des Amids, da sonst eine vollständige Deprotonierung

des Amids eintritt. Dies wiederum führt nicht zur Bildung des katalytisch aktiven Cu-(I)-Komplexes, sondern zu einem Bis(amido)cuprat(I)-Komplex, der die Amidierung von Arylhalogeniden nicht katalysiert (s. Abbildung 2.126).

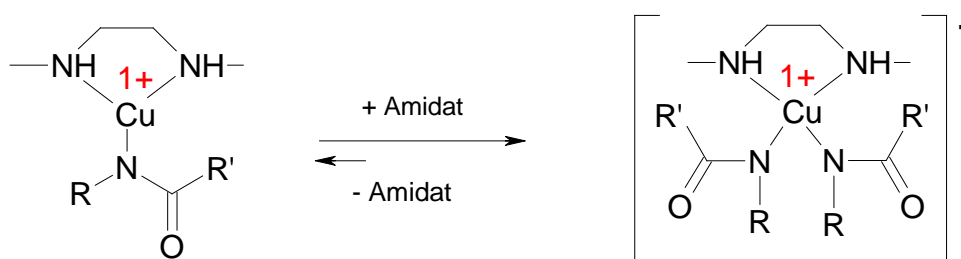


Abbildung 2.126: Gleichgewicht zwischen neutralem Cu(I)-Komplex und anionischen Cuprat(I)-Komplex.

In der Regel haben anorganische Basen, wie z.B. K_3PO_4 , K_2CO_3 und Cs_2CO_3 , eine höhere thermodynamische Basizität als die eingesetzten Amide, dem gegenüber stellt sich ihre geringere Löslichkeit in aprotischen, unpolaren Lösungsmitteln jedoch als großer Vorteil für solche Reaktionen heraus.^[114] Zur Überprüfung des von *Buchwald et al.* postulierten Reaktionsverlaufes wurde versucht, die beiden Komplexe aus Abbildung 2.126 zu isolieren. Zunächst wurde *N*-Methylacetamid mit LiHMDS und NaHMDS in Toluol deprotoniert. Das jeweilige Li bzw. Na-Salz des *N*-Methylacetamids wurde in quantitativer Ausbeute isoliert.

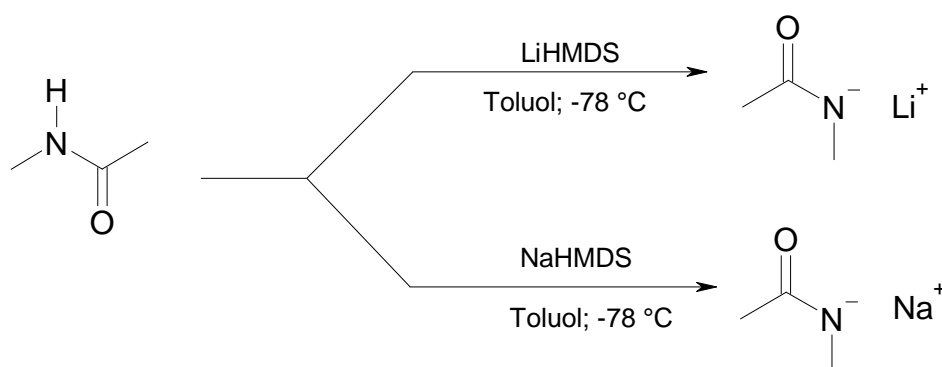


Abbildung 2.127: Deprotonierungsreaktionen von *N*-Methylacetamid.

Die mäßige Löslichkeit des Natrium- bzw. Lithium-*N*-Methylacetamidats in gängigen Lösungsmitteln war problematisch. Die Salze wurden in Acetonitril und Toluol im Überschuss vorgelegt und zu diesen Suspensionen wurde jeweils frisch hergestelltes $[(\text{TMGN})\text{CuI}]$ zugegeben und bei RT gerührt. Die NMR-Untersuchungen zeigten keinerlei Umsatz.

Als alternative Vorgehensweise wurden jeweils ein Äquivalent CuI, ein Äquivalent **TMGN** und fünf Äquivalente des Natrium- bzw. Lithium-*N*-Methylacetamidats zusammen vorgelegt und mit Acetonitril bzw. Toluol behandelt, um *in situ* das Amid zu erzeugen und direkt nach der Deprotonierung das Anion durch Koordination am Kupfer abzufangen. Die gewünschte Reaktion konnte jedoch nicht beobachtet werden (s. Abbildung 2.128).

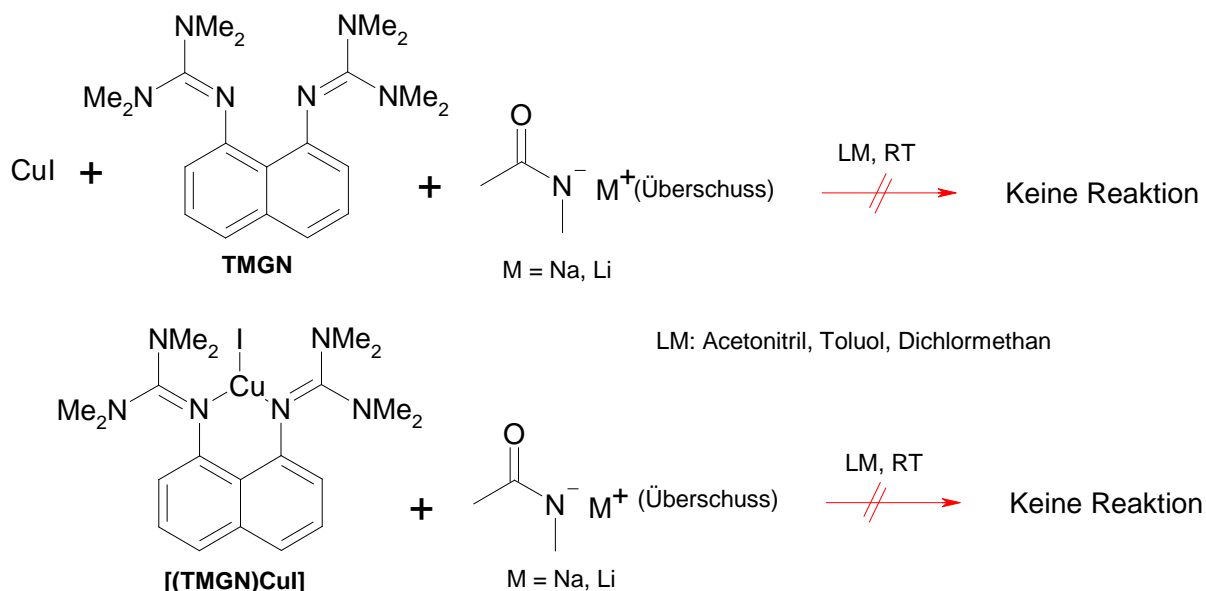


Abbildung 2.128: Umsetzungsversuche von [(TMGN)CuI] mit *N*-Methylacetamidat.

Nach diesen gescheiterten Versuchen wurden in analogen Reaktionsführungen statt der *N*-Methylacetamid-Salze *N*-Methylacetamid und K_3PO_4 eingesetzt, um das Löslichkeitsproblem zu umgehen. So konnte schneller per 1H -NMR-Kontrolle ein möglicher Umsatz festgestellt werden. Leider haben diese Untersuchungen keinen Hinweis geliefert, dass *N*-Methylacetamid am Cu-(I)-Zentrum koordiniert und einer der postulierten Komplexe entsteht. Obwohl die mechanistischen Untersuchungen bzgl. der *N*-Methylacetamidierung von Iodbenzol-Reaktion nach *Buchwald* erfolglos waren, konnte die chelatisierende Wirkung des ersten Guanidin-Protonenschwamms **TMGN** an einem Münzmetall wie Cu studiert und die sich daraus ergebenden strukturellen Effekte präsentiert werden.

2.4.2.4 Die Amidierungsreaktion von Arylhalogeniden nach Buchwald

In diesem Kapitel der Arbeit werden zwei Amidierungsreaktionen von Arylhalogeniden untersucht. Die erste wurde bereits in Abbildung 2.121 vorgestellt, es handelt sich dabei um die *N*-Methylacetamidierung von Iodbenzol, die zweite ist die *N*-Methylformamidierung von

Iodobenzol. Die Reaktionsbedingungen wurden für die erste Reaktion aus der Literatur entnommen^[114] und für die zweite Reaktion analog angewandt.

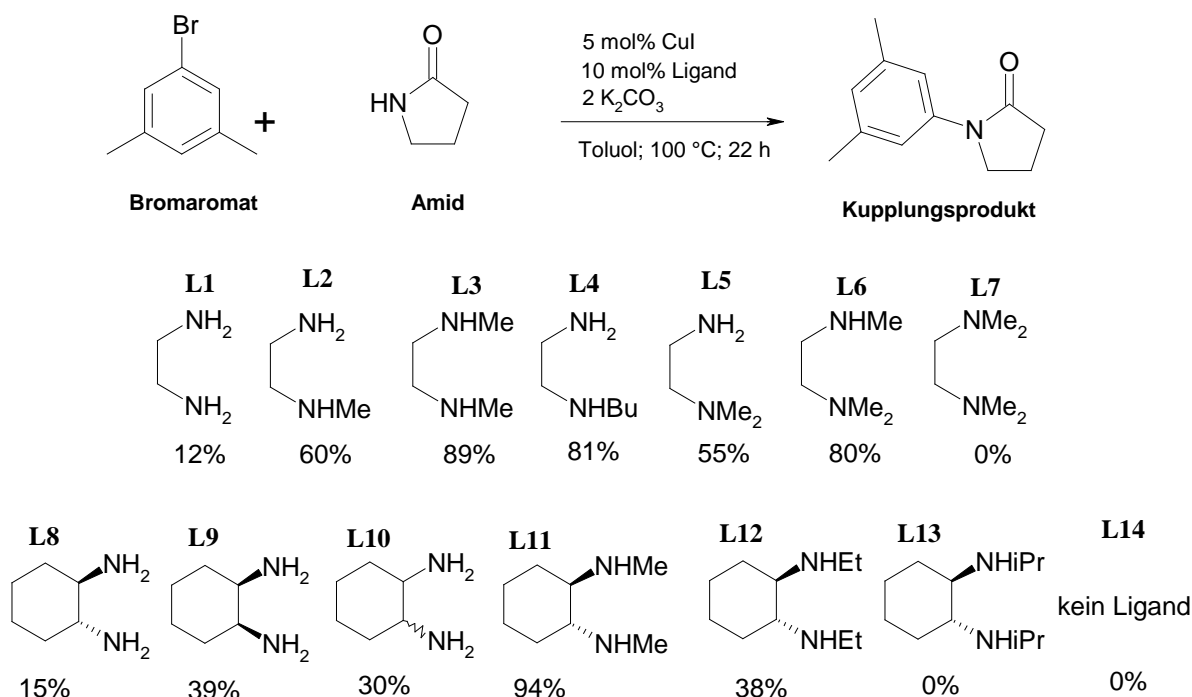


Abbildung 2.129: Kreuzkupplungsreaktion von *Buchwald et al.* und die dabei eingesetzten Liganden.^[114]

Aus Abbildung 2.129 geht hervor, dass die Wahl des Liganden für Reaktionen dieses Typs sehr wichtig ist. Die großen Fluktuationen der Ausbeuten bei gleichen Reaktionsbedingungen zeigen einen erheblichen Optimierungsbedarf.

Neben der in Abbildung 2.129 gezeigten Reaktion haben *Buchwald et al.* auch die analoge Umsetzung eines azyklischen Amids, *N*-Benzylformamid, untersucht. Als Beispiel sei erwähnt, dass die Ausbeute in Gegenwart von **L6** dramatisch von 80% auf 11% fällt.^[114] Für die beiden Reaktionen wurden schließlich **L3** und **L11** als beste Liganden ermittelt. Offensichtlich ist der Strukturtyp des *N,N'*-Dimethyl-1,2-diaminoethylen-Liganden ein wesentliches Merkmal für Kupfer-katalysierte Amidierungsreaktionen.^[114]

2.4.2.5 Kupferkatalysierte Amidierungsreaktionen von Iodobenzol nach Buchwald

Als Liganden wurden in den folgenden Reaktionen neben *N,N'*-Dimethylethyldiamin (**DMEDA**, **L3**), **TMGN**, **DIAN**, **HMPN**, 1,2-Bis-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethan (**TMGE**) und 1,2-Bis-(1,3-diisopropylguanidino)ethan (**IGE**) eingesetzt, wobei die Synthesen von **TMGE**^[63c] und **IGE**^[139] der Literatur entnommen wurden. Abbildung 2.130 zeigt die eingesetzten Liganden.

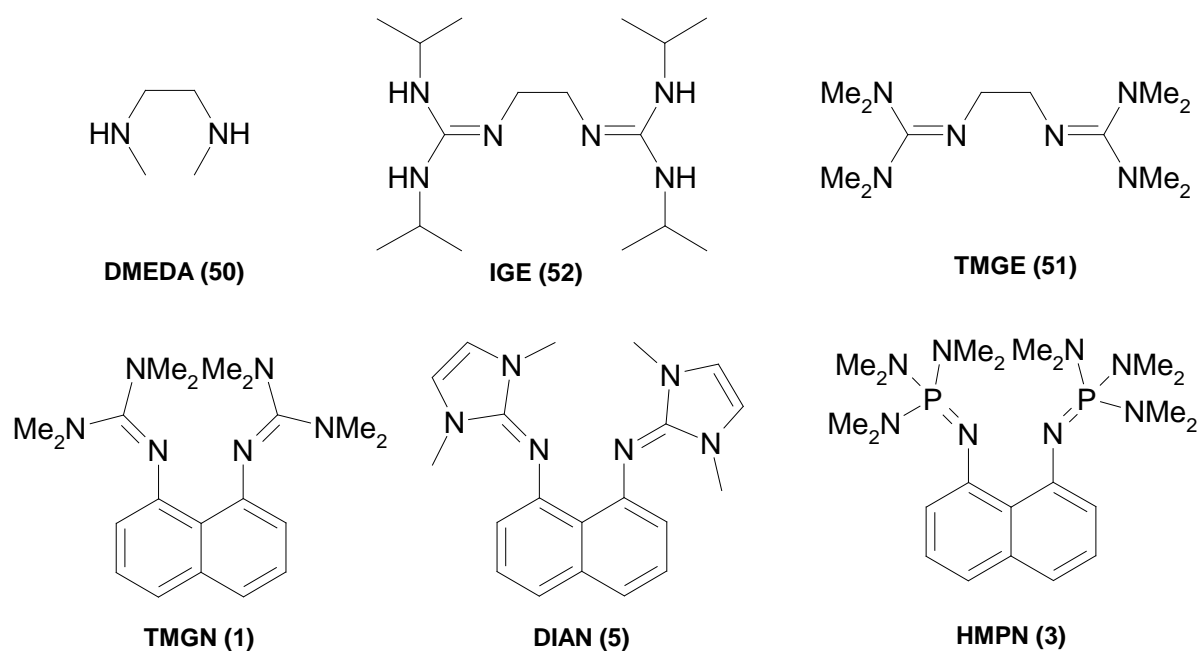


Abbildung 2.130: In der *Buchwald*-Reaktionen eingesetzte Liganden.

Laut Originalliteratur^[114] muss das Reaktionsmedium absolut wasserfrei sein. Dafür werden alle Feststoffe in einen Stickstoffkolben eingewogen, dieser evakuiert und mit Schutzgas geflutet. Anschließend wurden weitere flüssige Reaktanden im Gegenstrom zugegeben und die Reaktion gestartet. Da diese Vorgehensweise unter normalen Schutzgas-Bedingungen (Schlenk-Line) keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferte, wurden sämtliche Reaktanten in einer mit Stickstoff betriebenen Glovebox in das Reaktionsgefäß überführt.

Darstellung von *N*-Methylphenylacetamid

Gemäß der allgemeinen Reaktionsführung der *Buchwald*-Reaktion werden in einer Glovebox 0.05 Äquivalente CuI und zwei Äquivalente K_3PO_4 in ein Schlenkrohr eingewogen, anschließend ein Äquivalent Iodbenzol, 1.2 Äquivalente *N*-Methylacetamid und 0.1 Äquivalente **Ligand** hinzugegeben und mit Toluol versetzt. Das gelbe Reaktionsgemisch wird daraufhin bei 110 °C 23 Stunden lang gerührt. Die Bedingungen für Reaktionen nach *Buchwald* sind in Abbildung 2.131 am Beispiel der Iodbenzol-*N*-Methylacetamid zusammengefasst.

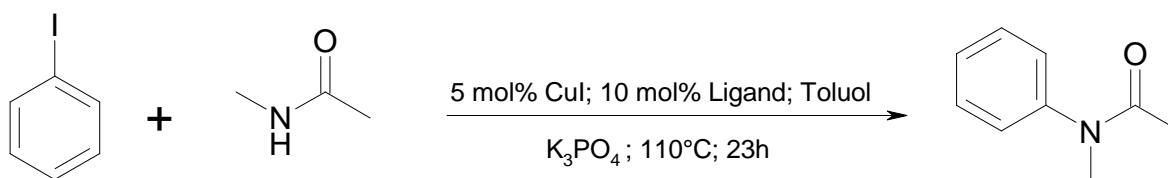


Abbildung 2.131: Darstellung von *N*-Methylphenylacetamid.

Nach der Aufarbeitung gemäß Kapitel 4.8.3.2 wurden folgenden Ausbeuten erhalten. In Tabelle 2.25 sind die Ausbeuten der isolierten Produkte nach Säulenchromatographie aufgelistet:

Tabelle 2.25: Ergebnisse der Acetamidierungsreaktion von Iodbenzol.

Eingesetzter Liganden	DMEDA	TMGN	DIAN	HMPN	TMGE	IGE
Ausbeute	66%	14%	<5%	<5%	<5%	44%

Die kupferkatalysierte *N*-Methylacetamidierung von Iodbenzol in Gegenwart von **DMEDA** konnte mit Literatursausbeute (66% im Vergleich zu 67%^[114]) reproduziert werden. Der Vergleich mit den Guanidin-Liganden zeigt eine Abnahme der Ausbeute bei Einsatz von **IGE** über **TMGN** zu **TMGE** und **DIAN**. Dieser Trend kann dadurch begründet werden, dass durch die Isopropyl-Reste der *in situ* erzeugte Katalysator im Fall von **IGE** besser abgeschirmt wird als bei **TMGN** oder **TMGE**, zusätzlich könnten die Aminprotonen des Liganden stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Halogenid- bzw. Amidliganden am Kupfer ausbilden. Es ist festzuhalten, dass die Guanidin-Derivate die Rolle der Diamin-Liganden in dieser Reaktion übernehmen können. Der Iminophosphoran-Protonenschwamm ist für diese Reaktion nicht geeignet.

Darstellung von *N*-Methylphenylformamid

Als nächste Reaktion wurde die Kupplung von *N*-Methylformamidierung mit Iodbenzol untersucht. Die Reaktionsdurchführung sowie Stoffmengenverhältnisse der Reaktanden sind dieselben wie bei der Darstellung von *N*-Methylphenylacetamid. Abbildung 2.132 zeigt die allgemeine Reaktionsführung.

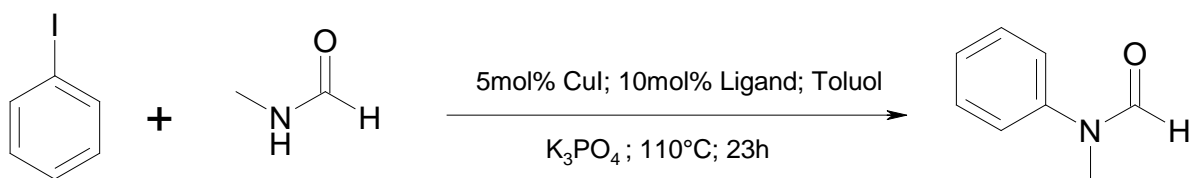


Abbildung 2.132: Darstellung von *N*-Methylphenylformamid.

Nach der Aufarbeitung gemäß Kapitel 4.8.3.2 wurden die in Tabelle 2.26 aufgelisteten Ausbeuten der isolierten Produkte erhalten.

Tabelle 2.26: Ergebnisse der Formamidierungsreaktion von Iodbenzol.

Eingesetzter Liganden	DMEDA	TMGN	DIAN	HMPN	TMGE	IGE
Ausbeute	46%	26%	<5%	---	14%	40%

Diese Reaktion wurde bis jetzt nicht in der Literatur untersucht. Nach analoger Reaktionsführung wie bei der Acetamidierung wurde mit **DMEDA** als Diaminligand 46%ige Ausbeute erzielt. Der in der vorhergehenden Reaktion beobachtete Trend gilt auch für diese Reaktion, dabei erzielt **IGE** mit 40% die höchste Ausbeute. Dann folgen **TMGN** mit 26% und **TMGE** mit 14%. **DIAN** und **HMPN** sind für diese Reaktion wiederum nicht geeignet.

Hiermit konnte gezeigt werden, dass bei der kupferkatalysierten Amidierungsreaktionen von Arylhalogeniden Guanidin-Derivate als Liganden eingesetzt werden können, wobei von den Protonenschwämmen **TMGN** die besten Ergebnisse zeigte.

Darstellungsversuche von *N*-Methylphenylformamid mit **TMGN** als Base

Obwohl die thermodynamische Basizität von **TMGN** gegenüber *N*-Methylacetamid wesentlich ca. 10 Größenordnungen höher ist und *Buchwald et al.*^[114] postuliert haben, dass unter derartigen Bedingungen kein Umsatz zu erwarten ist, wurde die *N*-Methylacetamidierung von Iodbenzol unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen erprobt. Als Base wurden dabei statt K₃PO₄ zwei Äquivalente **TMGN** zur Reaktionsmischung gegeben. Wie erwartet, konnte auch nach drei Tagen bei 110 °C keine Reaktion festgestellt werden.

2.4.2.6 Heterolytische Wasserstoffspaltung mit Guanidin-Protonenschwämmen und Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) als Lewisäure

Es sind zahlreiche synthetische Komplexe und Enzyme mit Übergangsmetallen als reaktive Zentren bekannt, die es ermöglichen, die H-H-Bindung im Diwasserstoff zu aktivieren und Hydrierungsreaktionen durchzuführen.^[140, 141, 142, 143, 144] Wasserstoffaktivierung wurde auch mittels Hauptgruppenverbindungen durch Matrixisolation bei tiefen Temperaturen nachgewiesen.^[145, 146, 147] Durch Nichtmetallverbindungen vermittelte Wasserstoffaktivierungsreaktionen wurden hingegen bislang selten beschrieben. Erst vor kurzem haben *Power et al.* gezeigt, dass die Wasserstoffaktivierung u. a. durch Digermene und Digermene unter milden Bedingungen gelingt.^[148] Dann folgte eine Arbeit von *Stephan et al.* über die reversible thermische Freisetzung von H₂ aus einem Phosphoniumborat.^[149]

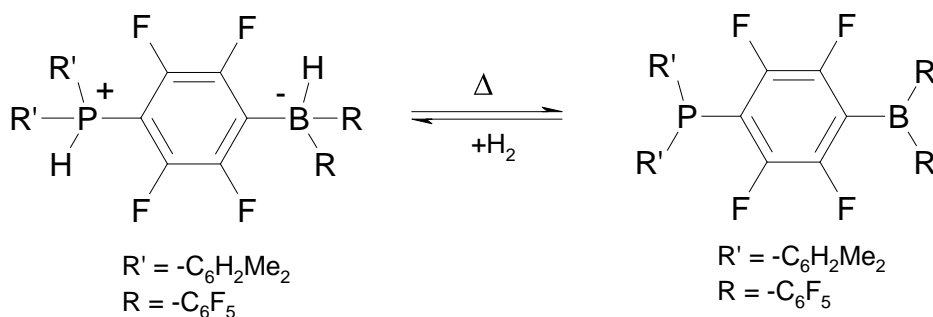


Abbildung 2.133: Metallfreie reversible Wasserstoffaktivierung von *Stephan et al.*^[149]

Des Weiteren haben *Stephan et al.* berichtet, dass Mischungen sperriger Phosphane und Borane, die auch „frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare“^[150a, b] genannt werden, heterolytisch Wasserstoff spalten können.^[151] Im Falle frustrierter Lewis-Säure-Base-Paare kann es auf Grund sterischer Abschirmung nicht zu einer direkten Bildung eines Säure-Base-Adduktes kommen. Weiterhin haben *Stephan et al.* und *Erker et al.* berichtet, dass eine viergliedrige zyklische Phosphan-Boran-Verbindung in der Lage ist, molekularen Wasserstoff unter milden Bedingungen zu aktivieren.^[152]

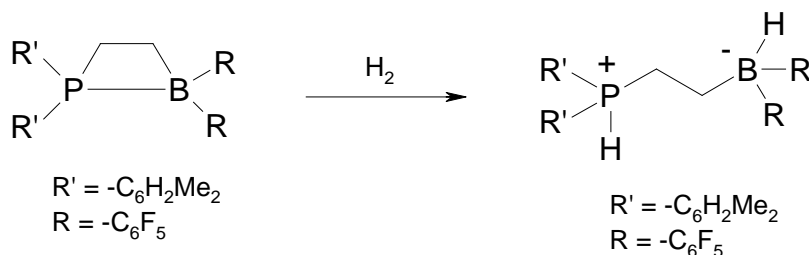


Abbildung 2.134: Intramolekulare heterolytische Spaltung eines viergliedrigen Phosphan-Borans.

Kürzlich berichteten *Bertrand et al.*, dass manche organischen Carbene nukleophil genug sind, um Wasserstoff bzw. Ammoniak heterolytisch in Protonen und Hydrid-Ionen bzw. Amid-Ionen zu überführen.^[153, 154]

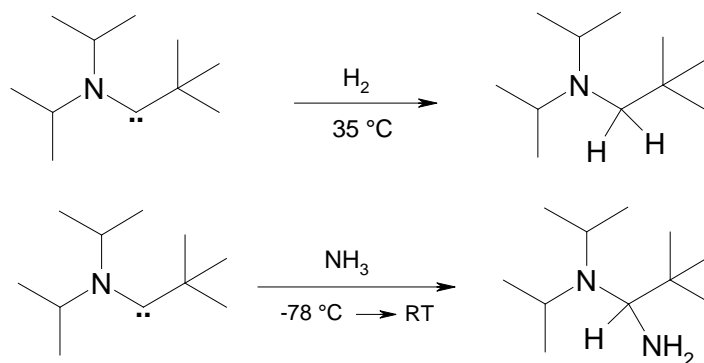


Abbildung 2.135: Nukleophile Aktivierung von H₂ und NH₃ mit einfachen Carbenen von *Bertrand et al.*

Später folgten Arbeiten von *Rieger* und *Repo et al.*, die zeigten, dass die Kombination einfacher zyklischer sperriger Amine wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin mit Tris(pentafluorophenyl)boran (**BCF**) Wasserstoff durch heterolytische Spaltung aktivieren kann.^[155]

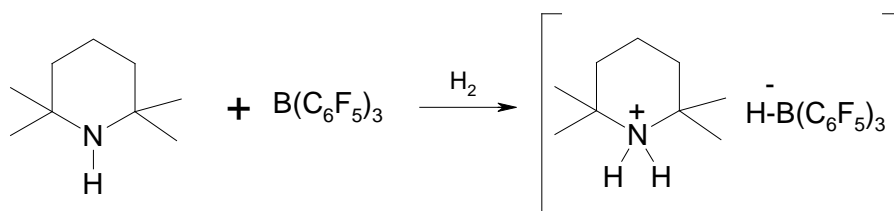


Abbildung 2.136: Heterolytische Spaltung von molekularem Wasserstoff mit Amin und BCF.^[155]

Im Folgenden soll die Familie der frustrierten „Lewis-Säure-Base-Paare“ erweitert und erstmalig gezeigt werden, dass neben Phosphanen, Carbenen und Aminen auch Guanidin-Protonenschwämme wie **TMGN** oder **DMEGN** Wasserstoff protolytisch spalten können.

2.4.2.7 Umsetzung von Protonenschwämmen mit BCF

Tris-(pentafluorophenyl)boran **BCF (53)** wurde nach einer Literaturvorschrift^[156] dargestellt und als Lewis-Säure eingesetzt. Als Lewis-Basen wurden die Protonenschwämme **DMAN**^[157], **TMGN**, **DMEGN**, **DIAN** und **HMPN** eingesetzt.

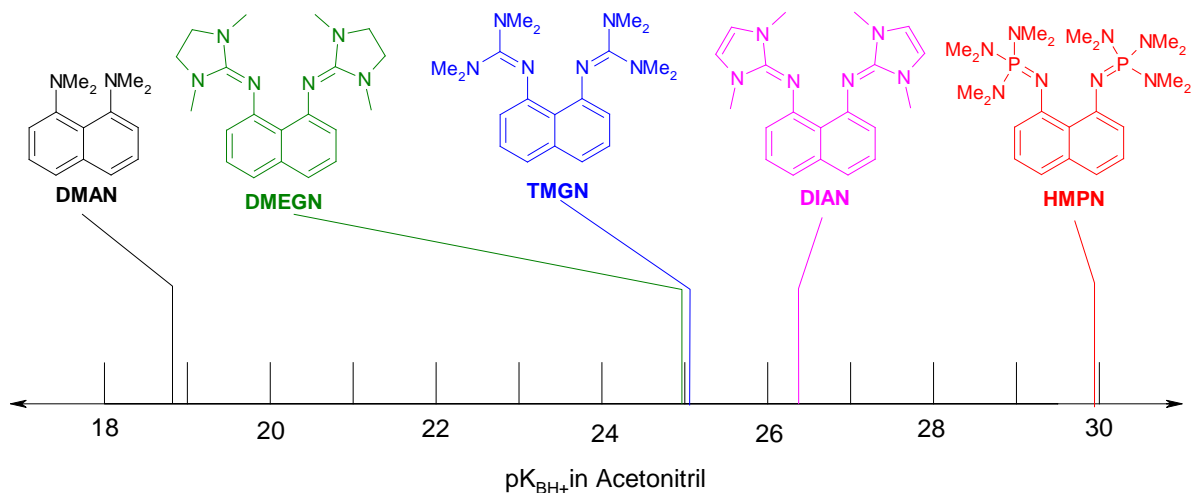


Abbildung 2.137: Die Basizitätsskala der Protonenschwämme **DMAN**, **DMEGN**, **TMGN**, **DIAN** und **HMPN** (experimentelle pK_{BH^+} -Werte in Acetonitril).

Abbildung 2.137 zeigt vergleichend die Basizität der eingesetzten Protonenschwämme. In toluolischer Lösung wurde **DMAN** mit der stöchiometrischen Menge **BCF** versetzt. Die farblose **DMAN**-Lösung wurde dabei gelb. Nach der Aufarbeitung wurde der erhaltene farblose Feststoff 1H - ^{11}B - und ^{19}F - NMR-spektroskopisch untersucht.

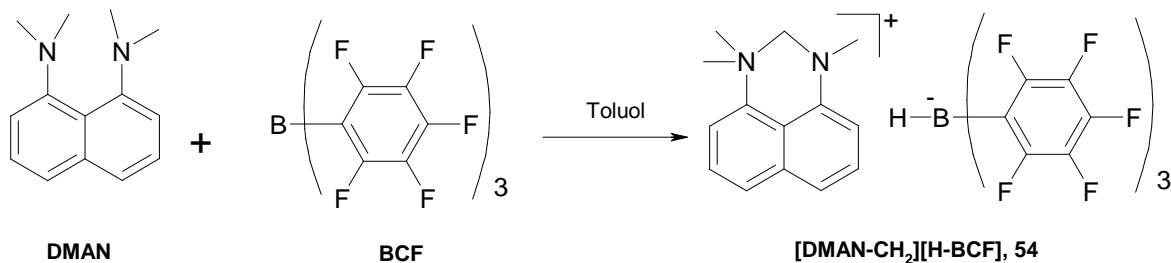


Abbildung 2.138: Das Säure-Base-Addukt von **DMAN** und **BCF**.

Dieses Salz wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[158] Die NMR-spektroskopischen Daten ergaben im ^{11}B -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 128.3 MHz, RT) ein Dublett bei -25.92 ppm mit einer Kopplungskonstante von 89 Hz. Dieser Wert ist mit dem Literaturwert (^{11}B -NMR: $\delta = -25.25$ ppm, $^1J_{B-H} = 89$ Hz) im Einklang.^[158] Die Methylenprotonen werden im 1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT) als Singulett bei 4.75 ppm und die restlichen Methylprotonen als breites Singulett zwischen 3.63 ppm und 3.44 ppm und als Singulett bei 3.32 ppm beobachtet. Das Intensitätsverhältnis zwischen den breiten Singulett beträgt zwei zu eins. Im 1H -NMR-Spektrum kann das $H-BR_3$ -Signal nicht gefunden werden. Vermutlich liegt das zu erwartende Quartett unter den breiten Methylgruppen-Signalen oder es ist zu stark verbreitert.

Diese Umsetzung wurde auch für die restlichen Protonenschwämme aus Abbildung 2.138 durchgeführt. Dabei ergeben **DMEGN** und **TMGN** eine farblose Lösung in Toluol, die sich durch Zugabe von **BCF** rot färbt. Die Farbänderung tritt bei **TMGN** schneller auf als bei **DMEGN**. Dieser Effekt wird auch bei **HMPN** beobachtet, wobei hier die Farbänderung am schnellsten auftritt. **DIAN** ergibt hingegen in Toluol eine gelbe Lösung, die auch nach der Zugabe von **BCF** keine Farbänderung zeigt. Bei **HMPN** und **TMGN** ist anzunehmen, dass analog zur Beobachtung bei **DMAN** eine der Dimethylaminogruppen formal ein Hydridion auf die starke Lewisäure **BCF** überträgt und so ein Salz bildet. Dies konnte jedoch bis jetzt nicht mit den gängigen analytischen Methoden wie NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untermauert werden. Im Gegensatz zu **TMGN** und **HMPN** tragen **DMEGN** und **DIAN** zyklische Reste an der Peripherie. Die im Vergleich dazu spät eintretende Farbänderung kann auf das ungesättigte zyklische System in der Peripherie des **DMEGN** zurückgeführt werden. Die Inertheit von **DIAN** gegenüber **BCF** kann mit der Aromatizität der Imidazol-Reste erklärt werden.

Weitere NMR-Untersuchungen der Reaktion von **DIAN** mit **BCF** in Dichlormethan- d_2 zeigten auch keine Umsetzung. In Dichlormethan- d_2 reagiert **DMEGN** wie in Toluol- d_8 mit **BCF** unselektiv. Die dabei entstandenen Produkte konnten nicht identifiziert werden. Es wurde versucht, mittels eines NMR-Versuches diesen Sachverhalt aufzuklären. In einem Teflon-NMR-Röhrchen wurde **BCF** in Toluol- d_8 gelöst. Von der farblosen Lösung wurden ^{11}B -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen.

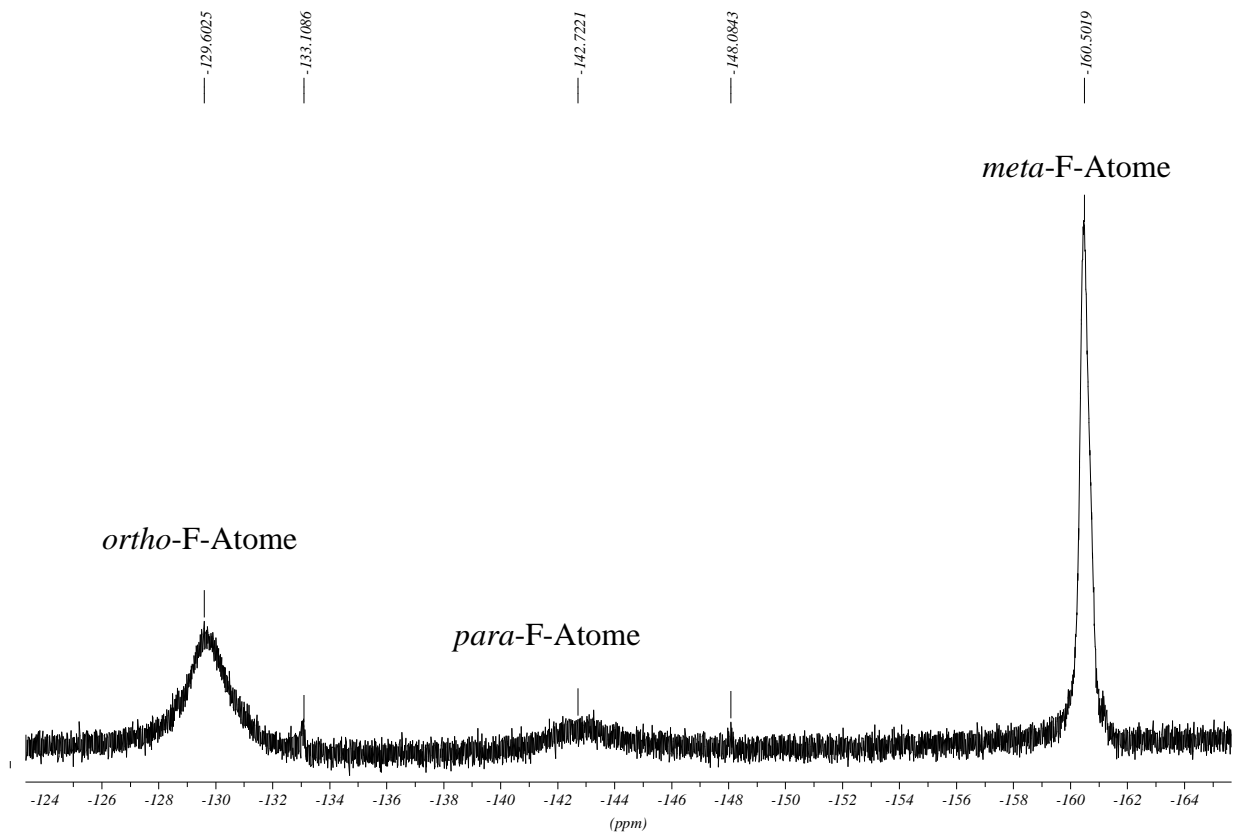


Abbildung 2.139: ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, Toluol- d_8 , RT) von BCF.

In ein zweites NMR-Röhrchen wurde die äquivalente Molmenge an **TMGN** eingewogen, in Toluol- d_8 gelöst und ein ^1H -NMR-Spektren aufgenommen.

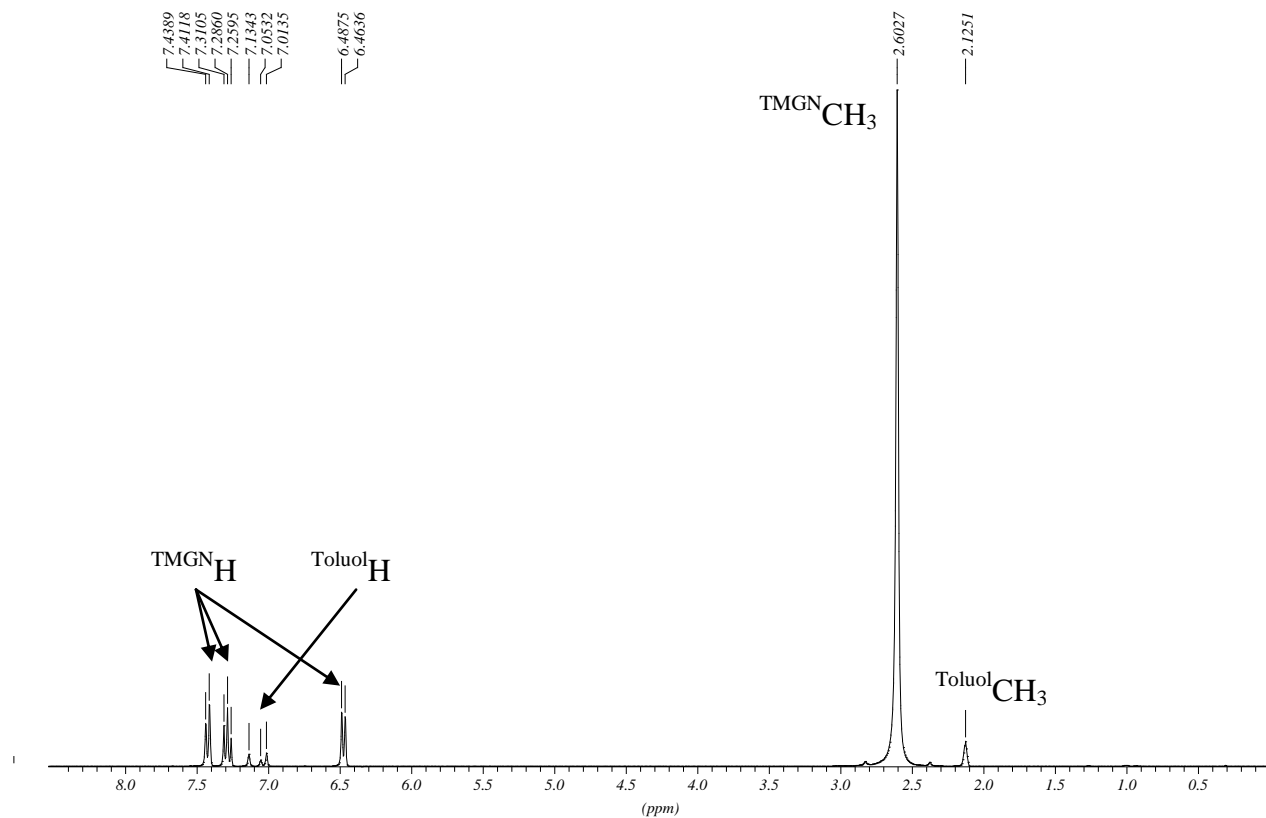


Abbildung 2.140: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, Toluol- d_8 , RT) von TMGN.

Anschließend wurden die Inhalte beider NMR-Röhrchen in der Glove-Box in dem Teflon-NMR-Röhrchen vereinigt, in dem sich die **BCF**-Lösung befand. Die Mischung verfärbte sich in kurzer Zeit rot. Die Reaktionsmischung wurde unmittelbar nach der Farbänderung mittels ^{11}B -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht.

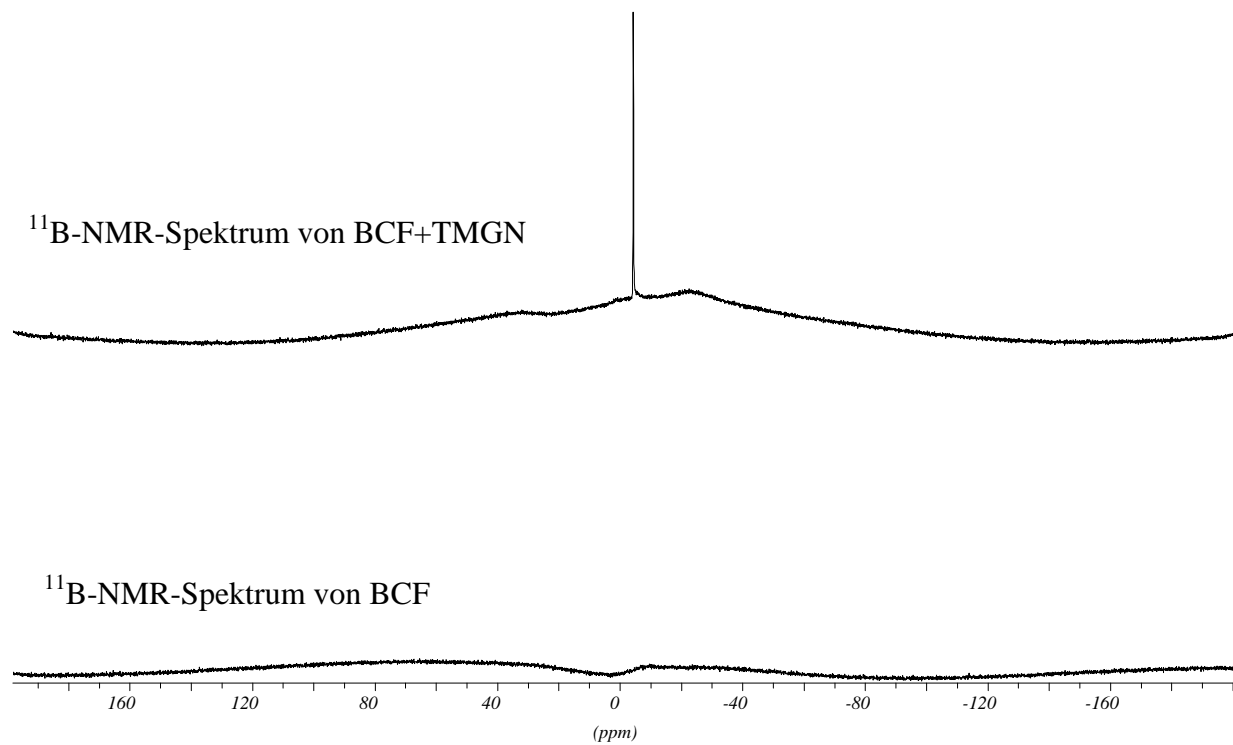


Abbildung 2.141: ^{11}B -NMR-Spektrum (128 MHz, Toluol- d_8 , RT) der Mischung von TMGN und BCF.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird nach der Zugabe des Protonenschwammes ein Singulett bei -4.48 ppm beobachtet. Unter Berücksichtigung des ^{11}B -NMR-Spektrums kann ausgeschlossen werden, dass **BCF** ein Proton der Methylgruppe des peripheren Guanidins abstrahiert. In folgender Abbildung ist das ^{19}F -NMR-Spektrum der roten Reaktionsmischung dargestellt.

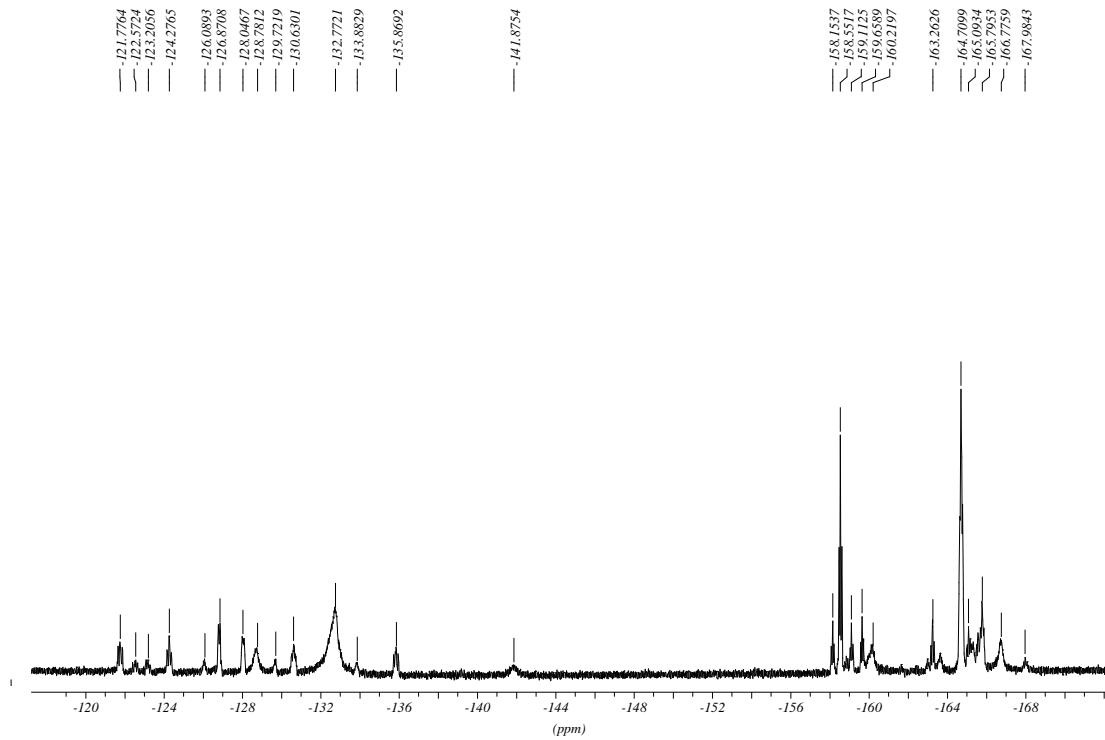


Abbildung 2.142: ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, Toluol- d_8 , RT) der Mischung aus TMGN und BCF.

Aus Abbildung 2.142 geht eindeutig hervor, dass **TMGN** mit **BCF** in Toluol- d_8 nicht selektiv reagiert. Das ^1H -NMR-Spektrum der Mischung ist in Abbildung 2.143 dargestellt.

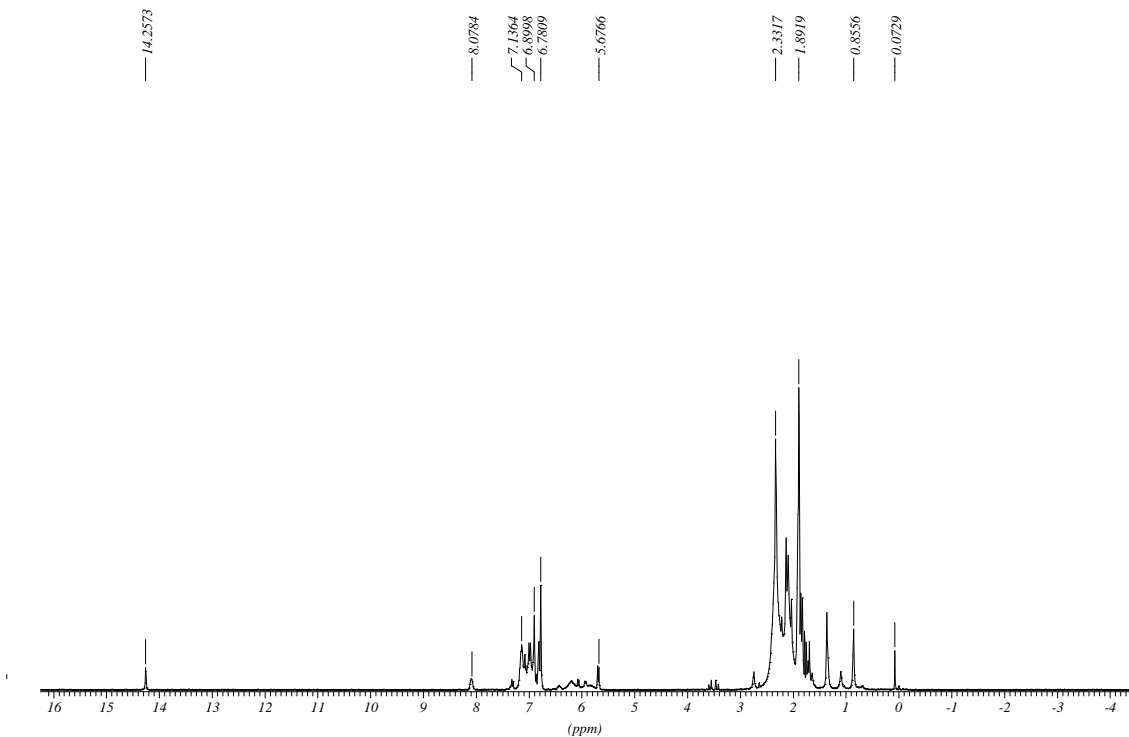


Abbildung 2.143: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, Toluol- d_8 , RT) der Mischung aus TMGN und BCF.

Im oben gezeigten Protonenspektrum ist zu beobachten, dass **TMGN** protoniert wird (Singulett bei 14.28 ppm). Es befindet sich also offensichtlich Wasser im System. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass alle im Laufe dieser Arbeit dargestellten protonierten Spezies der Protonenschwämme farblos sind. Als Quelle für die Wasserspuren kommen die Glaswände des Reaktionskolbens (wegen freier Silanol-Einheiten) oder unvollständig getrocknetes Lösungsmittel, **TMGN** und **BCF** in Betracht. Sowohl **TMGN** als auch **BCF** wurden mittels IR-Spektroskopie auf das Vorhandensein von Wasser untersucht, wobei die für das Wassermolekül charakteristische OH-Schwingung nicht beobachtet wurde. Trotz alledem ist die hier beschriebene Reaktionsmischung in der Lage, Wasserstoff unter milden Bedingungen zu spalten (s. Kapitel 2.4.2.8).

Eine weitere Erklärung für die rote Färbung der Reaktionsmischung kann das Auftreten von Charge-Transfer-Effekten sein, die darauf zurückzuführen sind, dass - infolge von Lichtanregung - das nichtbindende Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Base Ladungsdichte in ein leeres p-Orbital des Boratoms doniert.

Im Laufe der Untersuchungen konnten keine weiteren ionischen Derivate der Protonenschwämme mit der Lewissäure **BCF** isoliert und charakterisiert werden. Deshalb wurde stellvertretend für die Klasse der Protonenschwämme eine Umsetzung von **TMGN** mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ in THF durchgeführt. BH_3 ist im Vergleich zu **BCF** eine schwache Lewissäure. Die Umsetzung eines Äquivalents **TMGN** mit 2.5 Äquivalenten $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ wurde bei -78°C in THF durchgeführt. Nach der Aufarbeitung wurde ein farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

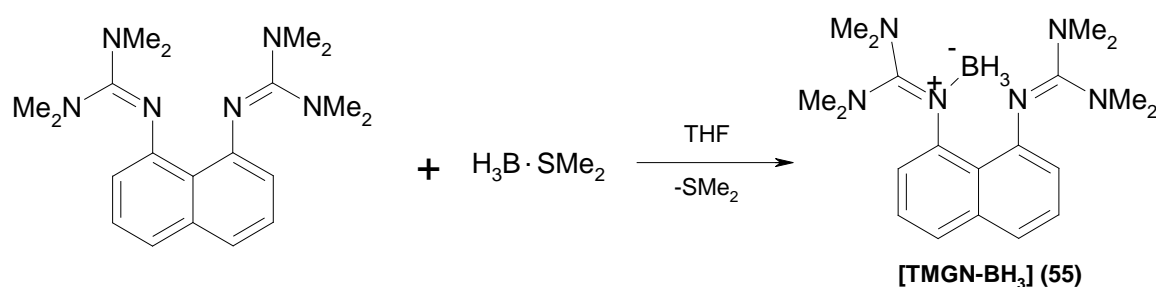


Abbildung 2.144: Lewissäure-Lewisbase-Reaktion zwischen TMGN und $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$.

Das zwitterionische Addukt zeigt interessante NMR-spektroskopische Eigenschaften. In der folgenden Abbildung wird ein ^1H -NMR-Übersichtsspektrum des TMGN-BH_3 -Addukts gezeigt.

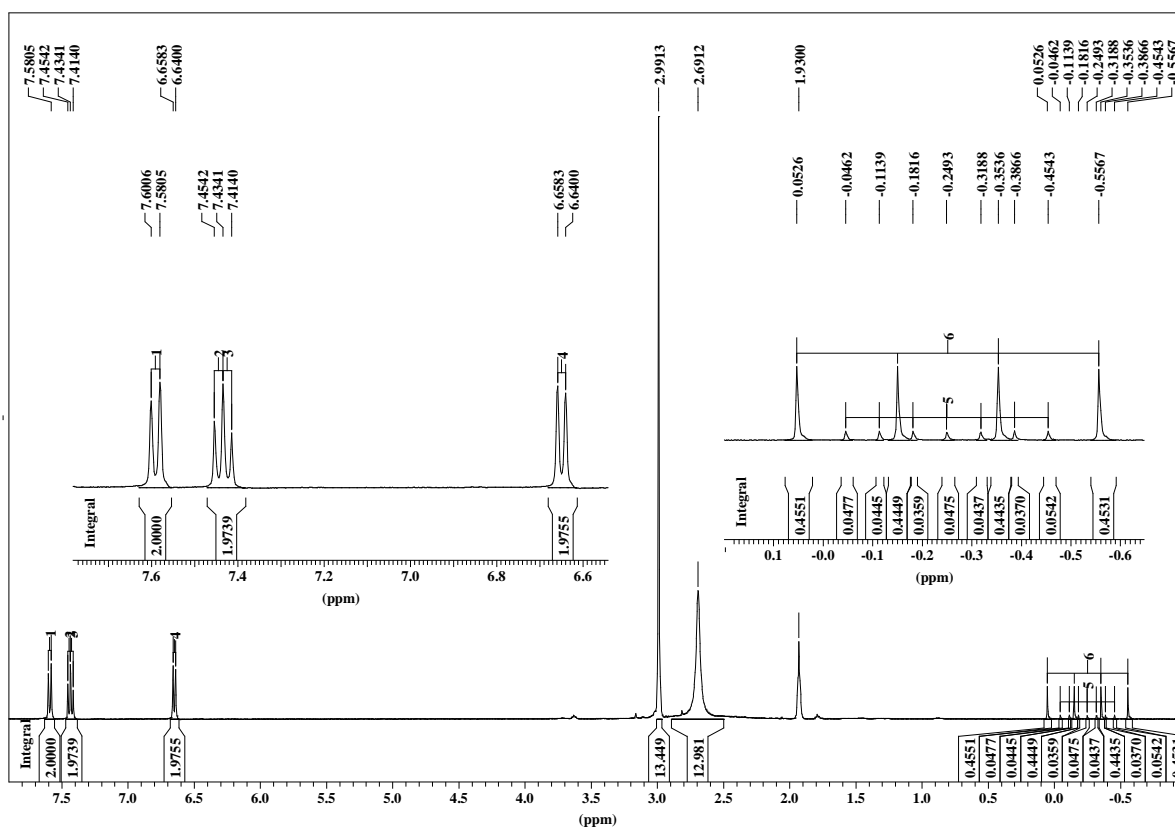


Abbildung 2.145: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des TMGN-BH₃-Adduktes (400 MHz, CD₃CN, RT).

Im aromatischen Bereich werden ähnliche Effekte wie bei den anderen TMGN-Komplexen beobachtet, so dass die *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen getrennte Signalsätze zeigen, außerdem werden die *para*-ständigen Protonen im Vergleich zu den restlichen Protonen des Naphthalinsystems hochfeldverschoben beobachtet. Durch die Koordination von Beryllium oder Kupfer zeigen die Dimethylaminogruppen äquivalente Protonensignale, dies ist auf die Koordination der beiden Stickstoffatome an ein Metallzentrum zurückzuführen. Dies ist beim [TMGN-BH₃]-Addukt nicht der Fall, es werden zwei Signalsätze für die Protonen der Dimethylaminogruppen beobachtet. Bei 2.67 ppm tritt ein breites Singulett mit einer Intensität von zwölf Protonen auf, das dem BH₃-koordinierten Guanidinderivat zugeordnet wird. Bei 2.98 ppm wird ein scharfes Singulett für die Protonen des anderen Guanidin-Restes beobachtet, daraus kann der Schluss gezogen werden, dass das koordinierte Boran keine Wechselwirkungen mit dem gegenüberliegenden zweiten Stickstoffatom des TMGN eingeht. Außerdem wird bei -0.25 ppm ein Quartett mit einer Intensität von drei Protonen und einer Kopplungskonstante von 81.3 Hz für das ^{11}B -Isotop beobachtet sowie ein Septett für das ^{10}B -Isotop mit einer Kopplungskonstante von 27.2 Hz. Das natürliche Isotopen-Verhältnis des ^{11}B -Kern zum ^{10}B -Kern beträgt 80.1% zu 19.9%.^[7] Das Verhältnis der Gesamtflächen von Quartett zu Septett beträgt 80.6% zu 19.4% und stimmt somit im Rahmen der

Fehlergenauigkeit der Methode mit der natürlichen Isotopenverteilung überein. Im ^{11}B -NMR-Spektrum (128 MHz, CD_3CN , RT) wird ein Quintett bei -38.43 ppm mit einer B-H-Kopplungskonstanten von 81.4 Hz beobachtet. Pyridiniumboranat (Py-BH_3) und 2,6-Dimethylpyridiniumboranat ($\text{Me}_2\text{Py-BH}_3$) ergeben jeweils ein Quartett bei -11.8 ppm und -17.8 ppm in CDCl_3 (90 MHz).^[159] Bei ähnlichen Boran-Addukten wird im ^{11}B -NMR-Spektrum ebenfalls ein Quartett beobachtet.^[159] Dieser Widerspruch konnte nicht vollständig aufgeklärt werden, da die weitere Charakterisierung durch ESI-Massenspektrometrie die in Abbildung 2.144 gezeigte Strukturformel (55) belegt. Eventuell kommt es zur Überlagerung zwischen der ^{11}B -H- und ^{10}B -H-Kopplung.

2.4.2.8 Allgemeine Durchführung der Wasserstoffspaltungsexperimente

In der folgenden Skizze ist die Apparatur zur Gaseinleitung für die heterolytische Spaltung von Wasserstoff mit einem „frustrierten Säure-Base-Paar“ dargestellt.

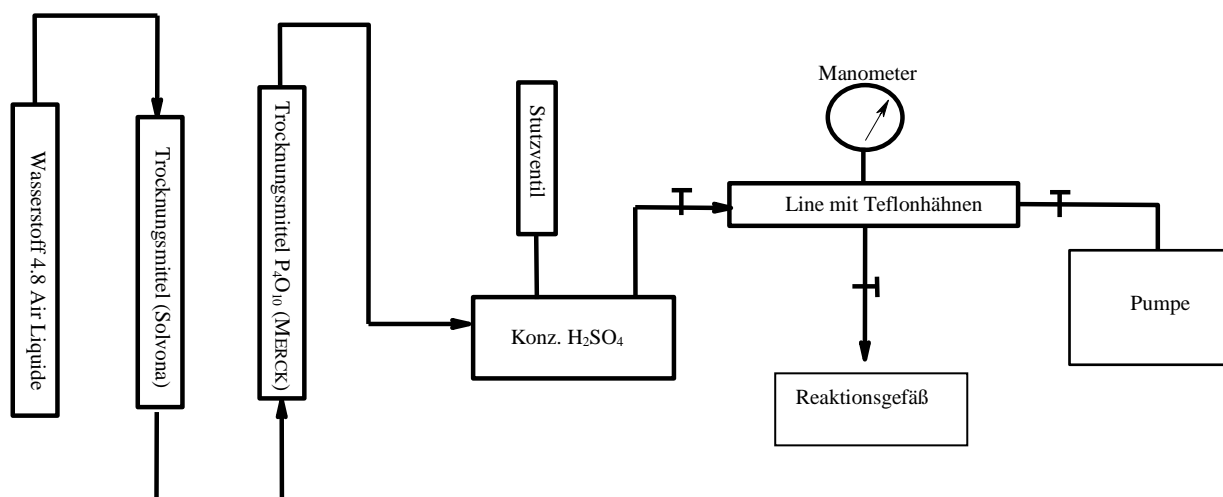


Abbildung 2.146: Skizze der verwendeten Gaseinleitungsapparatur.

Aus Abbildung 2.146 geht hervor, dass der Wasserstoffstrom (Air Liquide, 4.8, 200 bar) 0.5 bar über eine 85 cm Trockensäule, in der sich als Trockenmittel Solvona™ (Fa. DR. BILGER UMWELTCONSULTING GMBH) befindet, dann folgt eine zweite Säule mit einer Länge von 50 cm, in der sich P₄O₁₀ (Merck) befindet. Das ausströmende Gas wird in einen 500 mL-Dreihalskolben, befüllt mit 250 mL konzentrierter Schwefelsäure, eingeleitet, anschließend wurde der trockene Wasserstoffstrom in ein Glasrohr mit drei Teflonventilhäfen verschließbare Ventile geführt. Das Volumen des Glasrohres beträgt 211 cm³. Dieses Rohr

wurde dann (nach vorhergehender Evakuierung) bis zu einem Druck von 1 bar mit Wasserstoff gefüllt, über einen Schlauch mit einem evakuierten Teflonschlenk (50 cm³) verbunden, indem die Reaktanten in 10 cm³ Toluol gelöst vorgelegt waren und dadurch der Wasserstoff in den Schlenkkolben überführt. Der Vorteil dieser Apparatur liegt dabei, dass bei bekanntem Innenvolumen des Glasrohres anhand des zu Beginn vorliegendem und des später vorhandenen Drucks des Wasserstoffgases die verwendete Stoffmenge an H₂ berechnet werden kann. Für die folgenden durchgeführten Reaktionen wurden 1.42 mmol Wasserstoff eingesetzt. (vgl. Kapitel 4.8.4.3).

2.4.2.9 Umsetzung der Protonenschwämme mit BCF in Gegenwart von Wasserstoff

Im Folgenden werden die Reaktionen der Protonenschwämme aus Abbildung 2.137 in Gegenwart von Wasserstoff mit **BCF** beschrieben. Dabei wurden drei verschiedene Lösungsmittel verwendet. Neben Toluol wurden auch Dichlormethan und Brombenzol getestet, wobei die besten Resultate mit Toluol als Lösungsmittel erzielt wurden.

Alle Reaktanten wurden in den entsprechenden äquivalenten Mengen in einer Glovebox gewogen, mit 10 mL Toluol versetzt und ausgeschleust. Dann wurde die Reaktionslösung drei Mal an der Gaseinleitungsapparatur aus Abbildung 2.146 entgast, anschließend mit 0.86 bar Wasserstoffs versetzt, das Reaktionsgefäß zugeschraubt und 12 h bei 80 °C erhitzt. Danach wurden die Reaktionsmischungen gemäß Kapitel 4.8.4.6 aufgearbeitet.

Die Umsetzung von **DMAN** mit **BCF** in Gegenwart von Wasserstoff ergab sowohl bei RT als auch bei längerem Erhitzen (12 h) auf 80 °C keine heterolytische Spaltung des Wasserstoffes. Es wurde lediglich die in Abbildung 2.138 gezeigte Verbindung **[DMAN-CH₂][H-BCF]** als Desaktivierungsprodukt isoliert. Offenkundig ist dieses Salz nicht in der Lage, Wasserstoff heterolytisch zu spalten. *Repo* und *Rieger et al.* weisen darauf hin, dass es für die Synthese von Amin-Boran-Produkten nicht genügt, die Bildung der jeweiligen Addukte durch sterische Einflüsse zu verhindern. Es muss also die Lewis-Acidität und -Basizität in Hinblick auf kumulative Stärke genau eingestellt werden, damit Wasserstoff erfolgreich heterolytisch gespalten werden kann.^[155]

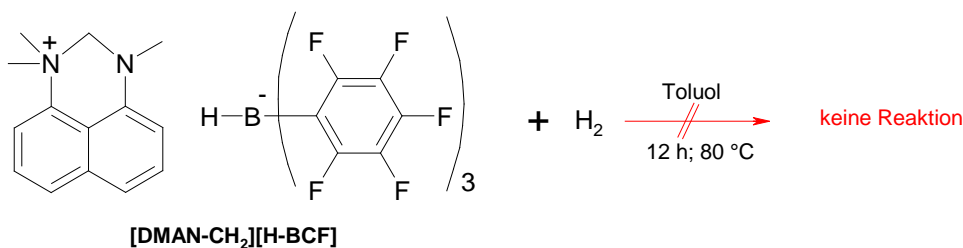


Abbildung 2.147: Umsetzung von [DMAN-CH₂][H-BCF] in Gegenwart von Wasserstoff.

Für die heterolytische Wasserstoffspaltung wurde **TMGN** mit **BCF** umgesetzt. Der pK_{BH^+} -Wert von **TMGN** in Acetonitril beträgt 25.10,^[15] während **DMAN** in Acetonitril einen pK_{BH^+} -Wert von 18.80 aufweist.^[10a] Beim Zusammengeben von **TMGN** (0.626 mmol, 1.00 eq.) und **BCF** (0.630 mmol, 1.00 eq.) in Toluol wurde die Reaktionsmischung rot (vgl. Abbildung 2.141, Abbildung 2.142 und Abbildung 2.143). An der Gaseinleitungsapparatur (s. Abbildung 2.146) wurde die Reaktionsmischung mit 0.86 bar (1.42 mmol, 2.30 eq.) Wasserstoff versetzt. Im Anschluss daran wurde bei RT 12 h lang gerührt. Danach wurden zwei Phasen im Reaktionskolben beobachtet. Die ölige braune Phase wurde von der gelben klaren Phase abgetrennt und beide wurden getrennt aufgearbeitet. Die NMR-spektroskopischen und ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen zeigten, dass die in Abbildung 2.148 dargestellten Produkte zu unterschiedlichen Anteilen aus beiden Phasen isoliert werden konnten.

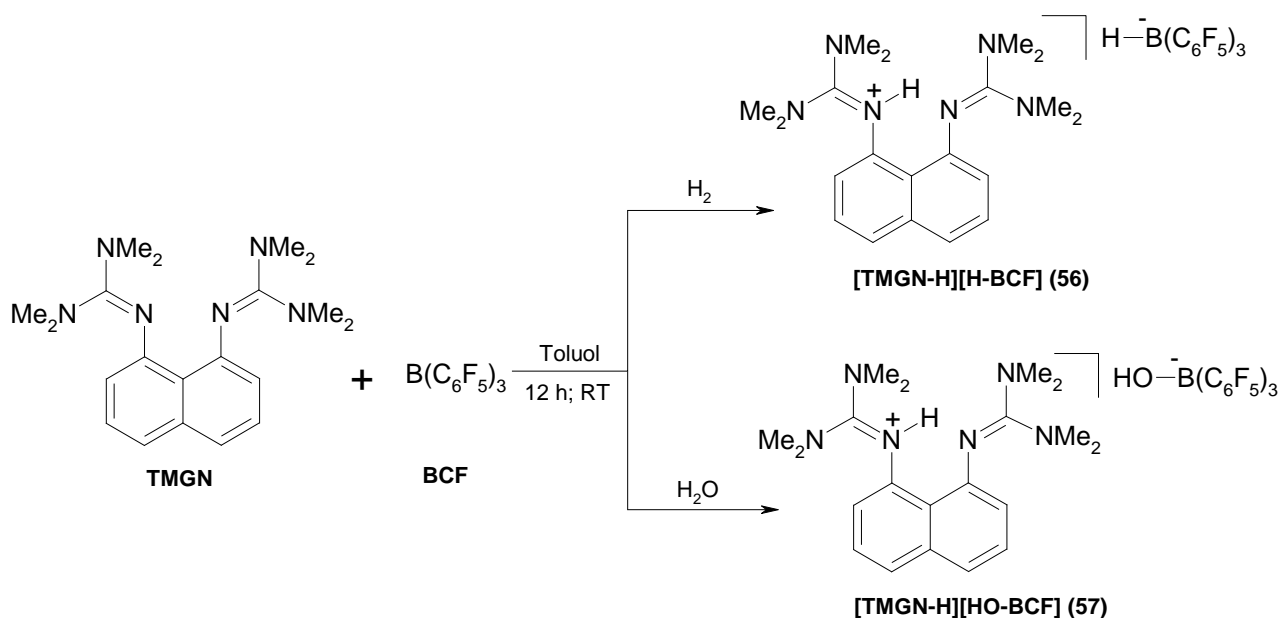


Abbildung 2.148: Umsetzung von TMGN mit BCF in Gegenwart von Wasserstoff und Spuren von Wasser bei Raumtemperatur.

In der braunen öligen Phase war überwiegend **57** vorhanden. Aus der klaren gelben Phase konnte ein Mischprodukt aus **56** und **57** isoliert werden. Der Massenanteil des gewünschten Produktes **56** betrug 73% (s. Kapitel 4.8.4.5) des isolierten Feststoffes. Mögliche Quellen für die vorhandenen Wasserspuren wurden in Kapitel 2.4.2.7 diskutiert.

In einem weiteren Ansatz wurde unmittelbar nach Erhalten der oben beschriebenen roten Reaktionsmischung (**TMGN** + **BCF** in Toluol) 12 h lang bei 80 °C gerührt.

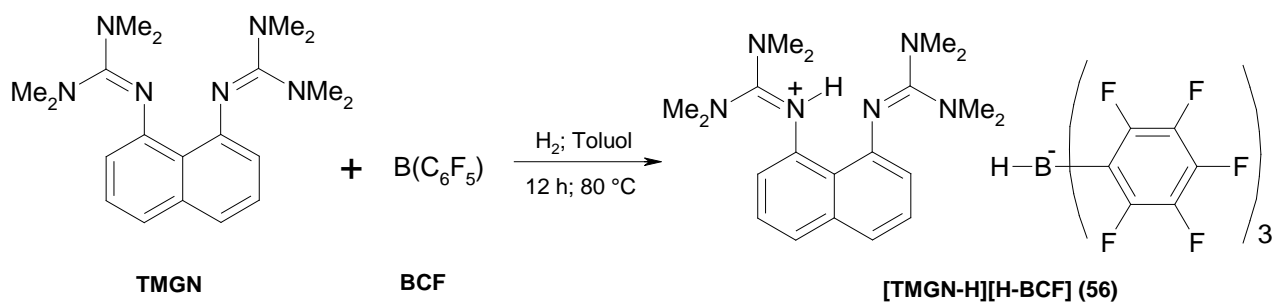


Abbildung 2.149: Umsetzung von TMGN mit BCF in Gegenwart von Wasserstoff bei 80 °C.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , RT, 128.3 MHz) wird ein Dublett bei -25.94 ppm beobachtet. Durch die $^1J_{\text{B-H}}$ -Kopplung ergibt sich für das Bor-Signal ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 93.9 Hz. Die Umsetzung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin mit **BCF** in Gegenwart von Wasserstoff ergibt das Salz $[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.^[155] Das Boratom von $[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ erscheint in C_6D_6 als ein Dublett bei -24 ppm mit einer B-H-Kopplung von 80 Hz. Im ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2 , RT) werden drei Signale für die *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Fluoratome beobachtet. Die Differenz $\Delta\delta_{\text{p,m}}$ der chemischen Verschiebung für die *para*- und *meta*-ständigen Fluoratome steht mit dem Vorhandensein eines vierfach koordinierten Borzentrums in Einklang.^[150] Die chemischen Verschiebungen der *ortho*-, *para*- und *meta*-ständigen Fluoratome liegen bei -133.7 ppm, -164.5 ppm und -167.4 ppm.

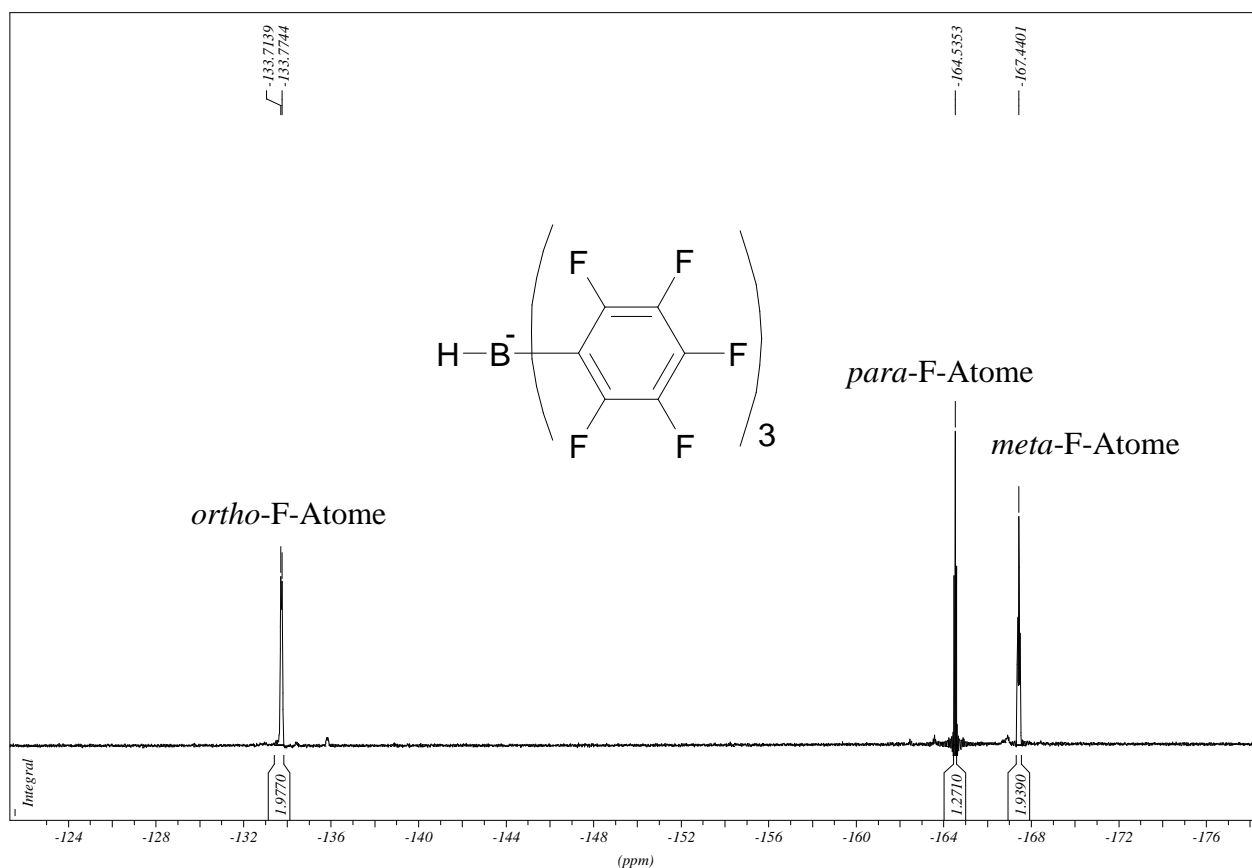


Abbildung 2.150: ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2 , RT) von 56.

Die NMR-spektroskopischen Daten des Kations $[\text{TMGN-H}]^+$ stehen in Einklang mit der konjugierten Säure von **TMGN**.^[15] Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , RT, 400 MHz) wird das N-H-Proton bei 14.93 ppm als breites Singulett beobachtet. Die Protonen des Naphthalin-Rings ergeben drei Signale und die Protonen der acht Methylgruppen ergeben ein Singulett bei 2.89 ppm. Das Proton am Lewis-Säure-Zentrum ergibt ein breites Quartett bei 3.59 ppm mit einer B-H-Kopplungskonstanten von 92.5 Hz. In $[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ wird das entsprechende Signal bei 3.6 ppm beobachtet.^[155] Zur weiteren Identifizierung und Charakterisierung wurde neben einer ESI-massenspektrometrischen Untersuchung eine Elementaranalyse durchgeführt.

Molekülstruktur von $[\text{TMGN-H}][\text{H-BCF}]$

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{TMGNH}][\text{HBCF}]$ wurden aus einem Dichlormethan-Pentan-Gemisch gewonnen. Der hieraus gewonnene Datensatz ist im Anhang zu finden. Außerdem können die wichtigsten Strukturdaten aus Tabelle 2.27 entnommen werden. Die Kristallstrukturanalyse ergab das Vorliegen eines Mischkristalls aus

Methylgruppe C17 eine schwache Wechselwirkung mit den F3-Atom eingeht (F3...C17 = 339.6 pm).

Tabelle 2.27: Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] von [TMGNH][HBCF].

C11-N1	134.4(3)	C8-C7	141.4(2)	C27-B1-C33	106.3(2)
C16-N4	132.1(2)	C1...C3	254.0(3)	C33-B1-C21	113.8(1)
C11-N2	134.1(2)	N1...N4	259.8(2)	Σ°N1	359.9
C11-N3	133.3(2)	N1-H2A	91.4(2)	Σ°C11	359.0
C16-N5	135.3(2)	N1-H2A...N4	183.7(2)	Σ°C16	359.9
C16-N6	136.4(2)	C1-C2-C3	124.4(2)	N1-C1-C2-C3	2.50(3)
C1-N1	141.4(2)	C8-C7-C6	120.5(2)	C1-C2-C3-N4	12.28(3)
C3-N4	140.6(2)	B1-H1	109.9(3)	C1-C2-C7-C6	174.56(2)
C3-C4	138.3(3)	B1-C21	163.9(2)	C3-C2-C7-C8	179.18(2)
C2-C1	143.0(3)	B1-C27	163.1(3)	N1-C1-C2-C7	179.21(2)
C2-C3	144.2(2)	B1-C33	163.9(3)	N4-C3-C2-C7	169.46(2)
C7-C6	140.8(3)	H1-B1-C27	111.6(2)	C11-N1-C1-10	15.50(3)
C8-C7	141.4(2)	H1-B1-C33	103.9(2)	C16-N4-C3-N4	38.14(2)
C2-C7	143.3(2)	H1-B1-C21	105.9(1)		
C1-C10	137.2(2)	C21-B1-C27	114.8(1)		

Die folgende Abbildung zeigt die verzerrt-tetraedrische Umgebung des B1-Atoms, wobei die Bindungslängen B1-H1 109.9 pm, B1-C33 163.8 pm, B1-C21 163.9 pm und B1-C27 163.1 pm betragen. Die Lage des Wasserstoffatoms wurde experimentell gefunden und isotrop verfeinert.

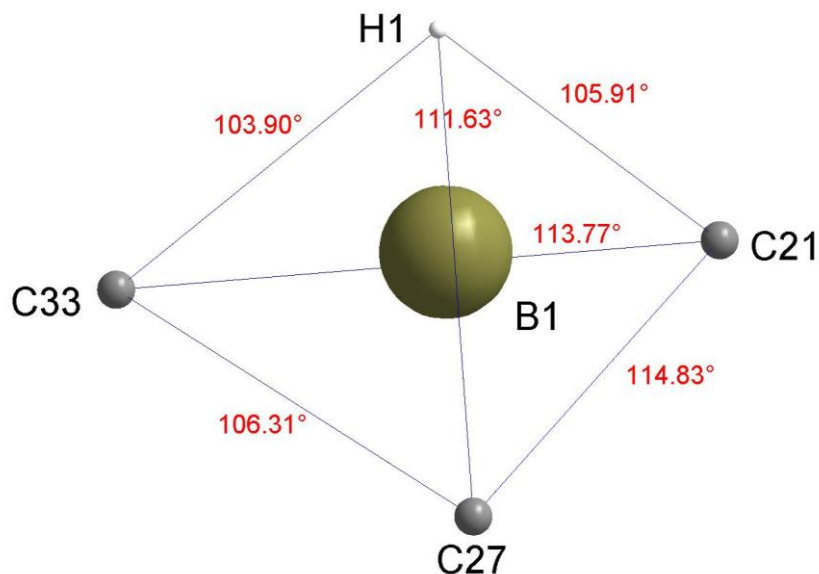


Abbildung 2.152: Verzerrt-tetraedrische Umgebung von Bor in [TMGNH][HBCF].

In $[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ^[155] aus Abbildung 2.136 befindet sich das Boratom wie in [TMGNH][HBCF] in verzerrt-tetraedrischer Umgebung. Der entsprechende B-H-Abstand beträgt 118.0 pm und die entsprechenden B-C_{ipso}-Abstände betragen 164.1 pm, 163.9 pm und 163.9 pm. Die Tetraederwinkel der Anionen der beiden hier beschriebenen Verbindungen sind in Tabelle 2.28 aufgeführt.

Tabelle 2.28: Tetraederwinkel [°] der Anionen von [TMGNH][HBCF] und $[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.

[°]	[TMGNH][HBCF]	$[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
C _{ipso} -B-H	111.6°	108.2°
C _{ipso} -B-H	103.9°	106.4°
C _{ipso} -B-H	105.9°	107.6°
C _{ipso} -B-C _{ipso}	114.8°	115.1°
C _{ipso} -B-C _{ipso}	106.3°	107.6°
C _{ipso} -B-C _{ipso}	113.7°	111.7°

Da es sich hier um einen Mischkristall aus 90% [TMGNH][HBCF] (**56**) und 10% [TMGNH][HOBCF] (**57**) handelt (s. Abbildung 2.151), wird auch die strukturellen Eigenschaften des Anions von **57** diskutiert. In Kapitel 1.2 wurde ein Guanidin-Derivat beschrieben, in dem die Guanidin-Einheiten *ortho*-ständig an einen Benzolring gebunden sind: 1,2-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (**BTMGB**). *Himmel et al.* setzten dieses Guanidin mit dem Hydrat des **BCF**s um und erhielten ein Salz.^[164]

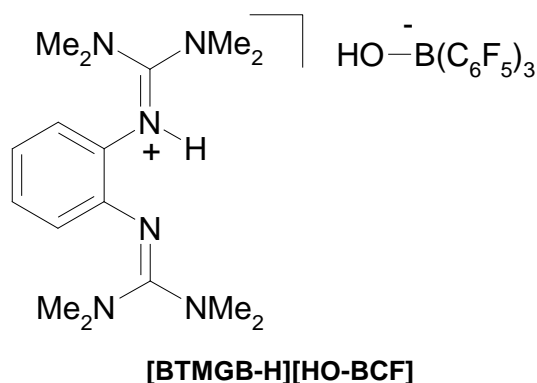


Abbildung 2.153: Säure-Base-Addukt von BTMGB und BCF.^[164]

In folgender Tabelle sind relevante Bindungslängen des Anions von [TMGN-H][HO-BCF] (57) und [BTMGB-H][HO-BCF] aufgelistet.

Tabelle 2.29: Bindungslängen [pm] der Anionen von [TMGN-H][HO-BCF] und [BTMGB-H][HO-BCF].

[pm]	[TMGN-H][HO-BCF]	[BTMGB-H][HO-BCF]
B-OH	143.8 pm	146.6 pm
B-C _{ipso}	163.1 pm	165.4 pm
B-C _{ipso}	163.9 pm	165.7 pm
B-C _{ipso}	163.9 pm	166.7 pm

2.4.2.10 Mechanismusvorschläge für die Spaltung von molekularem Wasserstoff durch “frustrierte Säure-Base-Paare“

Nachdem die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften von [TMGNH][HBCF] beschrieben und diskutiert worden sind, stellt sich die Frage, wie solch eine Reaktion mechanistisch verläuft. Die in der Literatur diskutierten Mechanismusvorschläge für die heterolytische Spaltung von Wasserstoff mit Lewis-Säure-Base-Paaren^[92, 155, 160] werden dazu auf das vorliegende System übertragen und diskutiert. Durch das Zusammengeben von **TMGN** und **BCF** tritt eine rote Farbe auf. Die in Kapitel 2.4.2.7 beschriebenen experimentellen Untersuchungen zeigten, dass **TMGN** mit **BCF** in Toluol kein definiertes Lewis-Säure-Base-Addukt ergibt. Die Farbe der Reaktionsmischung beruht wahrscheinlich auf einer Charge-Transfer-Bande zwischen Lewis-Säure als Elektronenakzeptor und Lewis-Base als Elektronendonator.

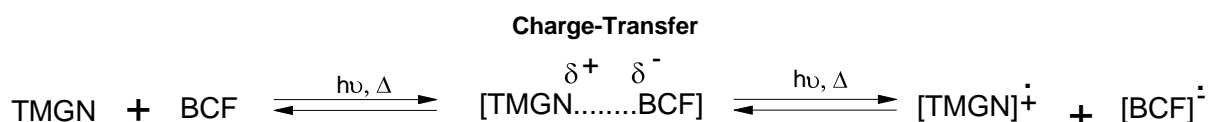


Abbildung 2.154: Lewis-Base als Elektronendonator und Lewis-Säure als Elektronenakzeptor. Rotfärbung der Reaktionslösung durch Charge-Transfer-Effekte.

Die Deprotonierung einer Methylgruppe durch die Lewisbase kann ausgeschlossen werden, da erstens solche ionischen Verbindungen farblos bis blassgelb sind und zweitens derartige Ionenpaare nicht zur heterolytischen Spaltung von molekularem Wasserstoff in der Lage sind (vgl. Abbildung 2.147, Kapitel. 2.4.2.9).

Die Spaltung von molekularem Wasserstoff könnte durch eine heterolytische Spaltung der σ -Bindung der H-H-Bindung erfolgen, indem das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms (HOMO) in das leere σ^* -Orbital der H-H-Bindung (LUMO) doniert. Das Boratom des Borans (BCF) muss entweder mit dem Wasserstoffmolekül und dem Guanidinrest eine Achse (N-H-H-B) bilden, um eine optimale Wechselwirkung zwischen dem stickstoffzentrierten HOMO, dem σ^* -Orbital des Wasserstoffmoleküls und dem borzentrierten LUMO zu gewährleisten (**Anordnung A**). Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass das Guanidin als Lewis-Base in das σ^* -Orbital des Wasserstoffmoleküls doniert, während das BCF als Lewis-Säure mit dem σ -Orbital wechselwirkt (**Anordnung B**). Bei dieser Anordnung stehen das leere p-Orbital des BCF und das σ -Orbital des Wasserstoffes orthogonal zueinander. Dabei fungiert das Boratom von BCF wie auch z.B. das isoelektronische Tritylkation Ph_3C^+ als Hydridion-Akzeptor. Dies wurde bereits am Beispiel von Trisalkylsilanen beschrieben.^[161]

Heterolytische Spaltung der Wasserstoffbindung

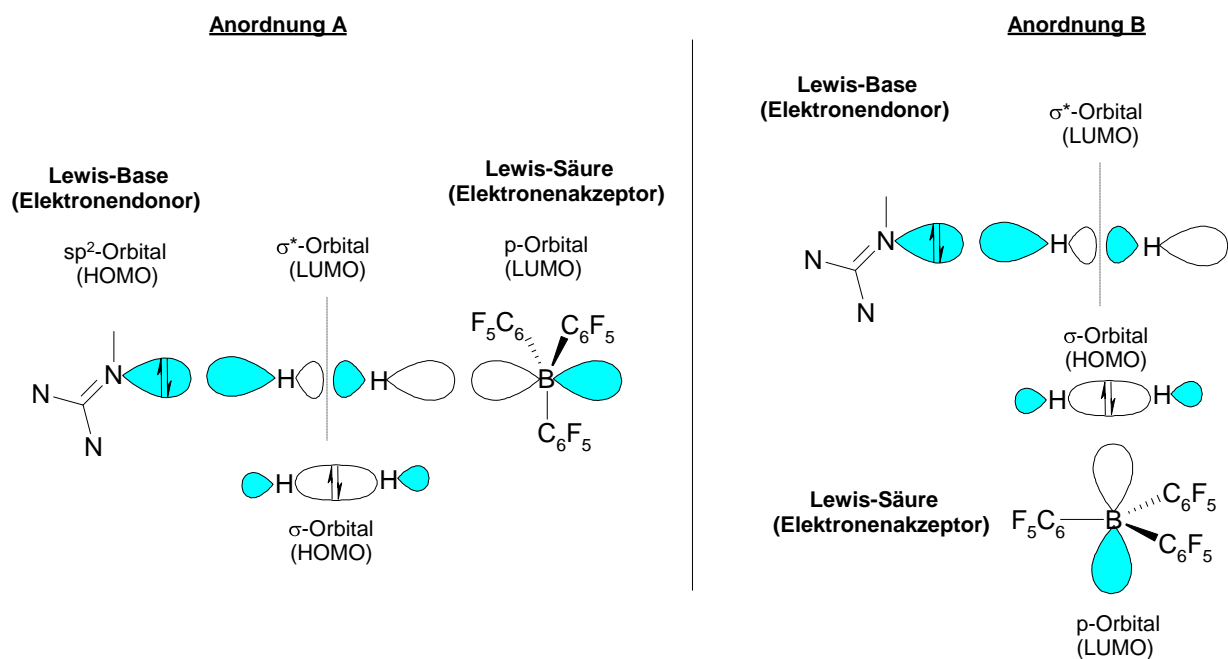


Abbildung 2.155: Heterolytischer Spaltungsmechanismus der Wasserstoffbindung in molekularem Wasserstoff durch TMGN als Lewis-Base und BCF als Lewis-Säure.

Ein weiterer denkbarer Mechanismus beruht auf dem in Abbildung 2.154 dargestellten Charge-Transfer-Effekt. Da die Lewis-Base und die Lewis-Säure im Reaktionskolben vorgelegt werden, ist es möglich, durch Energiezufuhr (Licht, Wärme) die Elektronen der Lewis-Base (HOMO) in das leere p-Orbital (LUMO) der Lewis-Säure anzuregen. So entstandene Radikale (SOMO) könnten in der Lage sein, die σ -Bindung (HOMO) homolytisch zu spalten.

Homolytische Spaltung der Wasserstoffbindung

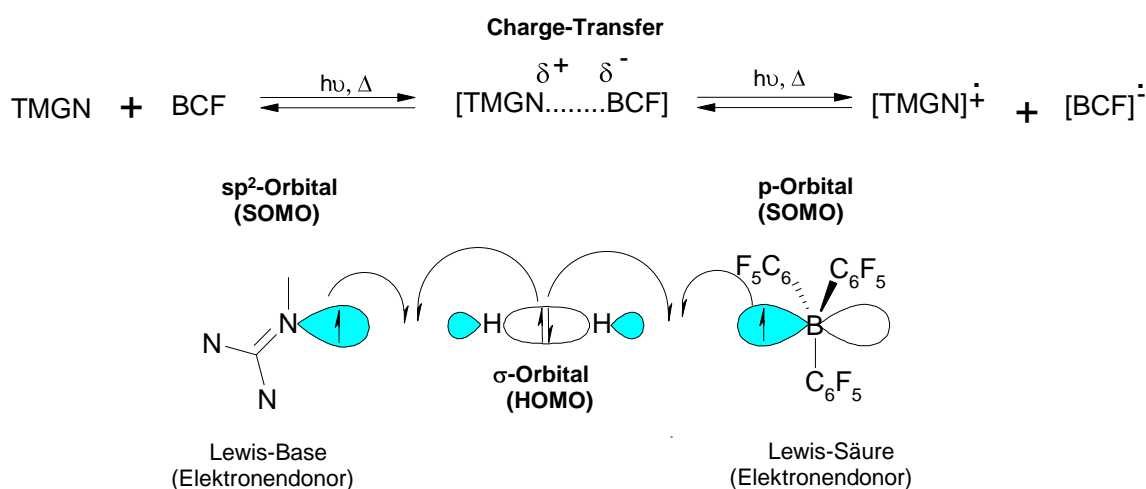


Abbildung 2.156: Homolytischer Spaltungsmechanismus der Wasserstoffbindung durch TMGN als Lewis-Base und BCF als Lewis-Säure.

Selbstverständlich sind weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen für die Aufklärung solcher Mechanismen erforderlich. Als Mittel der Wahl bietet sich hier UV-VIS-Spektroskopie an, die deutliche Hinweise auf Charge-Transfer-Effekte liefert und damit den zweiten Mechanismus stützen oder entkräften kann.

2.4.2.11 Umsetzung von TMGN-BH_3 -Addukt mit Wasserstoff in Toluol.

Das in Kapitel 2.4.2.7 präsentierte Lewis-Säure-Base-Addukt von **TMGN** ($[\text{TMGN-BH}_3]$ -Addukt) wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen wie in Kapitel 2.4.2.9 mit Wasserstoff umgesetzt. Das $[\text{TMGN-BH}_3]$ gibt in Toluol bei RT eine farblose Suspension. Nach der Umsetzung mit Wasserstoff (12 h bei 80 °C) wurde eine klare gelbe Lösung erhalten. Nach der Aufarbeitung gemäß Kapitel 4.8.4.2 zeigten die NMR-spektroskopische und ESI-massenspektrometrische Analysen kein definiertes Produkt.

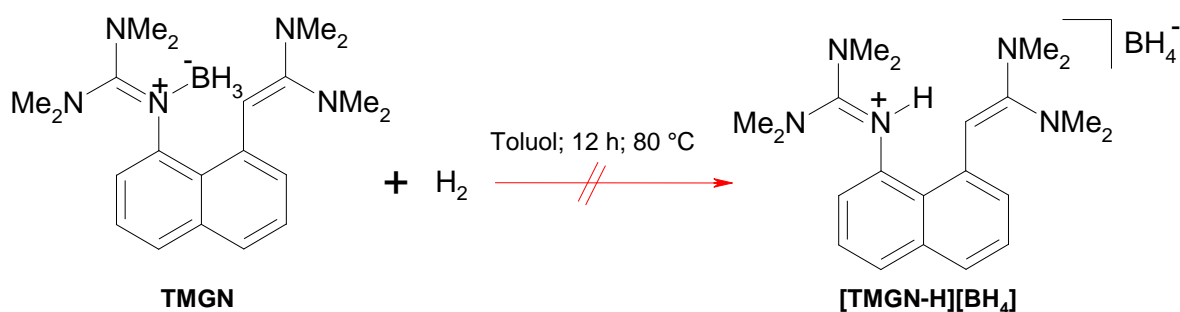


Abbildung 2.157: Umsetzung von $[\text{TMGN-BH}_3]$ -Addukt mit Wasserstoff. Rote Pfeile bezeichnen unzugängliche Wege.

Aus den analytischen Untersuchungen geht hervor, dass das bei der in Abbildung 2.143 zu erwartende entstehende Anion Tetrahydridoboran (mit $[\text{TMGN-H}]^+$ als Gegenkation) nicht gebildet wird. Dies zeigt, dass die heterolytische Spaltung von Wasserstoff mit diesem Lewis-Säure-Base-Addukt unter diesen Bedingungen nicht durchführbar ist.

2.4.2.12 Wasserstoffspaltung durch weitere Protonenschwämme mit BCF-Aktivierung

In diesem Abschnitt werden Umsetzungen der Protonenschwämme **DMEGN**, **DIAN** und **HMPN** mit **BCF** als Lewisäure in Gegenwart von Wasserstoff beschrieben.

Der pK_{BH^+} -Wert von **DMEGN** liegt ungefähr in der gleichen Größenordnung wie derjenige von **TMGN**.^[17] **DMEGN** und **BCF** ergeben in Toluol eine klare, schwach rote Lösung. Durch die Einleitung von Wasserstoff in die Reaktionslösung und anschließender Reaktionstemperaturerhöhung verschwindet die leichte Rotfärbung. Nach der Aufarbeitung gemäß Kapitel 4.8.4.5 wird ein farbloser Feststoff erhalten, wobei die Reaktion quantitativ verläuft.

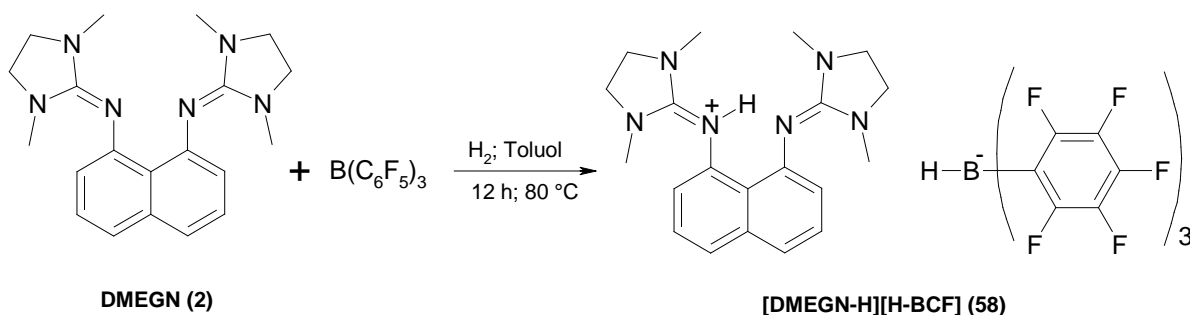


Abbildung 2.158: Umsetzung von **DMEGN** mit **BCF** in Gegenwart von Wasserstoff bei 80 °C.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{DMEGN-H}][\text{HBCF}]$ **58** (CD_2Cl_2 , RT, 128.32 MHz) wird wie bei $[\text{TMGNH}][\text{HBCF}]$ ein Dublett bei -25.94 ppm beobachtet. Durch die Kopplung mit dem Hydridion ergibt das Bor-Signal ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 93.9 Hz. Diese Werte sind exakt wie bei $[\text{TMGNH}][\text{HBCF}]$. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{DMEGN-H}][\text{HBCF}]$ (CD_2Cl_2 , RT, 376.33 MHz) werden drei Signale für die perfluorierten Phenylringe beobachtet. Für die *ortho*-ständigen Fluoratome wird ein Multiplett bei -133.76 ppm, für die *meta*-ständigen Fluoratome ein Triplet bei -164.44 ppm mit einer Kopplungskonstante von 20.5 Hz und für die *para*-ständigen Fluoratome ein Multiplett bei -167.40 ppm beobachtet. Auf Grund der ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren kann festgestellt werden, dass $[\text{DMEGN-}$

H][HBCF] rein dargestellt werden konnte. Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , RT, 400 MHz) wird das N-H-Proton bei 14.12 ppm als breites Singulett beobachtet. Im aromatischen Bereich ergeben die *ortho*- und *para*-ständigen Protonen des Naphthalin-Ringes ein breites Multiplett zwischen 7.43 und 7.30 ppm und die *meta*-ständigen Protonen ergeben ein Multiplett bei 6.74 ppm. Diese Werte sind im Einklang mit **[DMEGN-H][PF₆]**.^[17] Die exozyklischen acht Protonen der Fünfringe ergeben zwei breite Dubletts ($\delta = 3.63$ ppm und 3.60 ppm) im Verhältnis eins zu drei. Dieser Befund ist nicht im Einklang mit **[DMEGN-H][PF₆]**, da hier für die acht Protonen nur ein breites Singulett beobachtet wird. Offenkundig befinden sich die Protonen der exozyklischen Fünfringe in verschiedenen magnetischen Umgebungen. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass die sperrigen perfluorierten Phenylringe des Anions mit den Protonen der exozyklischen Fünfringe unterschiedlich stark miteinander wechselwirken. Schließlich werden bei 2.83 ppm und 2.75 ppm zwei Singulets im Verhältnis fünf zu sieben für die zwölf Methylprotonen beobachtet.

Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen auch die ESI-massenspektrometrische Analyse und die Elementaranalyse die Bildung von **[DMEGN-H][HBCF]** (s. Kapitel 4.8.4.7).

Analog wurde **DIAN** mit **BCF** in Gegenwart von Wasserstoff umgesetzt. **DIAN** liegt in Toluol als gelbe Lösung vor. Durch die Zugabe einer Lösung von **BCF** in Toluol tritt zunächst keine Farbänderung auf. Die Zugabe von Wasserstoff verändert nicht die Farbe der Reaktionslösung. Nach der Aufarbeitung wurde durch spektroskopische Untersuchungen festgestellt, dass die Reaktion unselektiv verläuft. Im ^{11}B -NMR-Spektrum treten drei Signale bei -26.77 ppm, -18.76 ppm und -5.20 ppm auf. Das Signal bei -26.77 ppm zeigt eine $^1J_{\text{B-H}}$ -Kopplungskonstante von 87.6 Hz. Das Signal bei -5.20 ppm wird dem Anion **[HO-BCF]** zugeordnet. Das Signal bei -18.76 ppm konnte nicht zugeordnet werden. Die ESI-massenspektrometrische Untersuchung zeigt jedoch im negativ-polarisierten Spektrum zwei Peak-Gruppen, bei $m/z = 513$ für das **[H-BCF]**-Anion (100%) und bei $m/z = 529$ für **[HO-BCF]**-Anion (60%). Beim ESI-Spektrum (positiver Messmodus) wurde nur der Molekülpeak der protonierten Form von **DIAN** gefunden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist wiederum im Einklang mit dem ^{11}B -NMR-Spektrum, und zwar werden darin jeweils drei Signale für die *ortho*-ständigen Fluoratome, drei Signale für die *meta*-ständigen Fluoratome und drei Signale für die *para*-ständige Fluoratome beobachtet. Dieser Befund deutet darauf hin, dass drei verschiedene Produkte entstanden sind.

Abschließend wurde **HMPN** mit **BCF** in Gegenwart von Wasserstoff umgesetzt. Im Vergleich zu **TMGN**, **DMEGN** und **DIAN** besitzt **HMPN** die stärkste Basizität.^[23] **HMPN**

ergibt mit Toluol eine tief rote Lösung. Durch die Umsetzung mit Wasserstoff wird sie hell rot. Nach der Aufarbeitung konnte wie beim **DIAN** festgestellt werden, dass die Reaktion unselektiv verläuft. Das ^{11}B -NMR-Spektrums deutet darauf hin, dass das **[H-BCF]-Anion** bei der Reaktion kaum gebildet wurde. Es wurden drei Signale bei -5.11 ppm, -3.25 ppm und -26.64 ppm beobachtet. Wie bei **DIAN** und **TMGN** gehört das Singulett mit der chemischen Verschiebung -5.11 ppm zum **[HO-BCF]-Anion** und das Dublett bei -26.64 ppm mit einer Kopplungskonstante von 81.4 Hz zum **[H-BCF]-Anion**. Das Singulett mit der chemischen Verschiebung von -3.25 ppm konnte nicht identifiziert werden. Diesen Befund des ^{11}B -NMR-Spektrums bestätigt auch das ^{19}F -NMR-Spektrum, da dort mehrere Signalsätze jeweils für die *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-ständigen Fluoratome zu finden sind. Im ^1H -NMR-Spektrum wird die konjugierte Säure von **HMPN** beobachtet. Das N-H-Proton befindet sich in einer IHB am Basizitätszentrum. Es zeigt ein schlecht aufgelöstes Triplet bei 15.21 ppm. Im aromatischen Bereich werden zwei Multipletts im Verhältnis vier zu zwei für die Protonen des Naphthalinsystems beobachtet. Für die 36 Protonen der Dimethylamino-Gruppen wird ein Dublett bei 2.74 ppm mit einer Kopplungskonstante von 9.5 Hz beobachtet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum ist im Einklang mit dem ^1H -NMR-Spektrum. Für die beiden Phosphoratome der konjugierten Säure von **HMPN** wird ein Singulett bei 32.65 ppm beobachtet.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten heterolytischen Spaltung von Wasserstoff in Gegenwart von BCF als Lewis-Säure und den als Lewis-Basen eingesetzten Protonenschwämmen **DMAN**, **TMGN**, **DMEGN**, **DIAN** und **HMPN** zeigten **DMEGN** und **TMGN** gute chemische Selektivität und Ausbeuten. Während das Lewis-Säure-Base-Addukt von **DMAN** mit **BCF** nicht in der Lage ist Wasserstoff heterolytisch zu spalten, zeigten **DIAN** und **HMPN**, die stärkere Protonenschwämme als **DMAN**, **TMGN** und **DMEGN** sind, eine hohe Reaktionsfreude gegenüber Wasserstoff, wobei jedoch die Selektivität zu wünschen übrig ließ.

3. Zusammenfassung

Protonenschwämme sind neutrale organische Basen mit chelatisierender Protonen-Akzeptorfunktion. Das klassische Beispiel hierfür ist 1,8-Bis-(dimethylamino)naphthalin (**DMAN**), erstmalig von *Alder et al.* vorgestellt. **DMAN** besitzt einen $pK_{BH^+}(MeCN)$ -Wert von 18.2. Im Laufe der Zeit wurden neue und innovative Protonenschwämme auf Basis von *Alders* Konzept synthetisiert und charakterisiert, die sowohl eine wesentlich höhere thermodynamische Basizität als auch eine bessere kinetische Aktivität zeigen. In unserer Arbeitsgruppe wurden 1,8-Bis-(tetramethylguanidino)naphthalin (**TMGN**), 1,8-Bis-(dimethylethylenguanidino)naphthalin (**DMEGN**) und 1,8-Bis-(hexamethyliminophosphoranyl)naphthalin (**HMPN**) synthetisiert und charakterisiert.

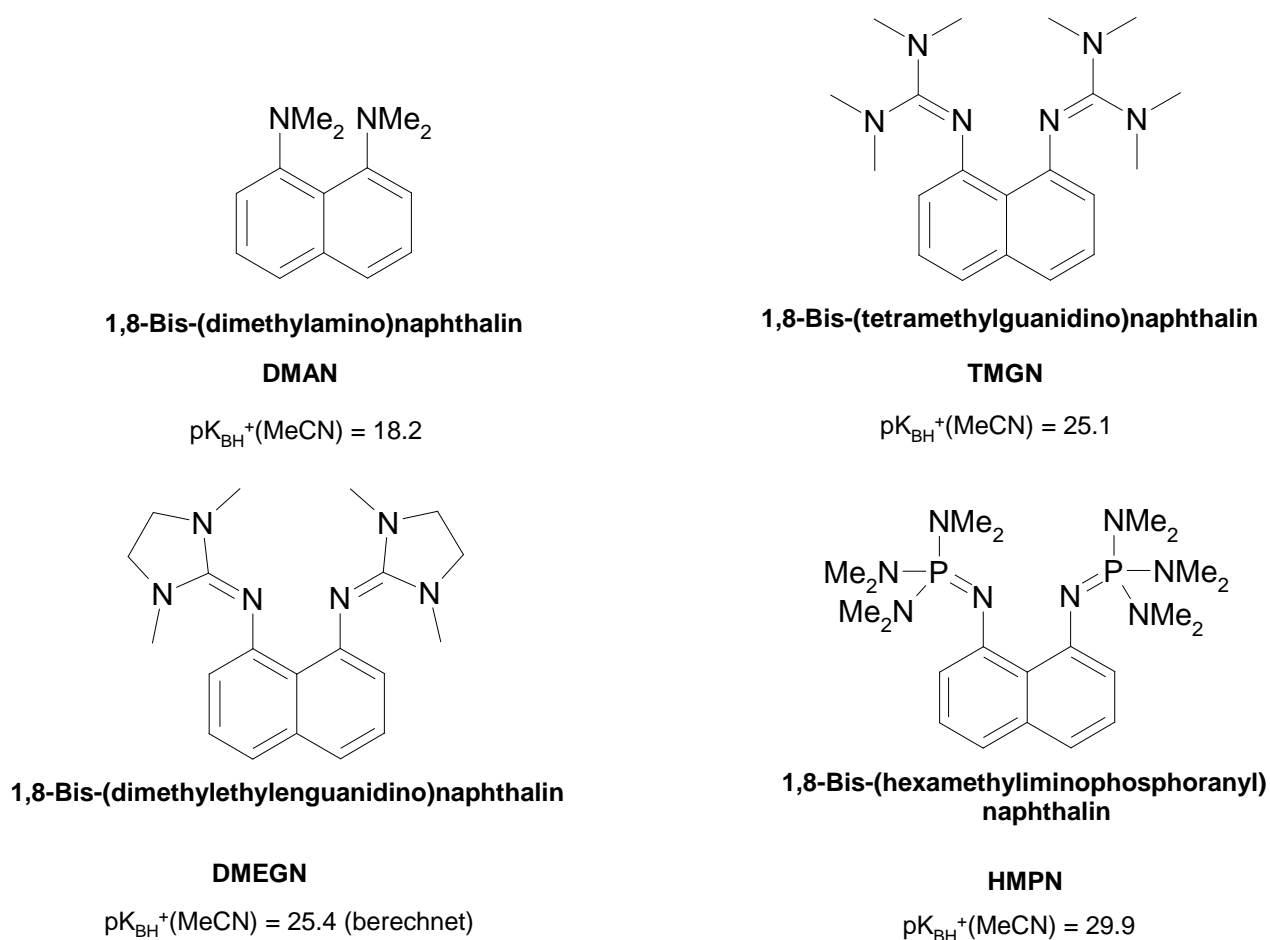


Abbildung 3.1: **DMAN** und die bekannten Protonenschwämme **TMGN**, **DMEGN** und **HMPN** aus der Arbeitsgruppe *Sundermeyer*.

Ziel dieser Arbeit war die Steigerung der thermodynamischen Basizität Naphthalin-1,8-diyl-basierter Protonenschwämme und die Suche nach neuen Anwendungsfeldern. Unter anderem gelang dies, indem ein neuer Protonenschwamm (**DIAN**) aus der Gruppe der 1,8-Bis-(guanidino)naphthaline synthetisiert wurde. Die strukturellen und spektroskopischen Daten dieses perfekten „Chelat- bzw. Pinzettenliganden“ für ein Proton wurden diskutiert. Die thermodynamische Basizität wurde bestimmt und das Hydrolyseverhalten sowie die nukleophilen Eigenschaften gegenüber Ethyliodid experimentell untersucht und diskutiert. Außerdem wurde die kinetische Barriere der Protonenselbstaustausch-Reaktion von **DIAN** und **[DIAN-H]PF₆** über NMR-Linienformanalyse mittels der *Eyring*-Gleichung zu 49.6 kJ/mol bestimmt.

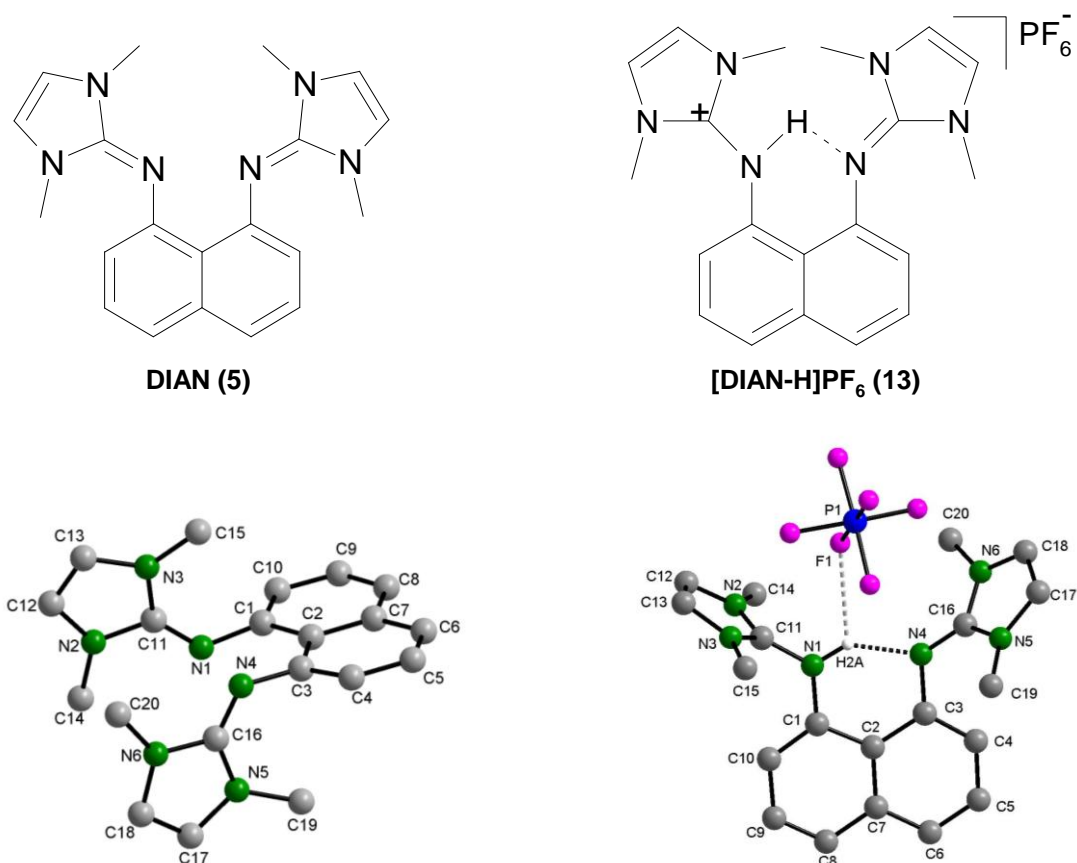


Abbildung 3.2: **DIAN** (links), der dritte Protonenschwamm aus der Klasse der Guanidin-Protonenschwämme, und seine konjugierte Säure **[DIAN-H][PF₆]** (rechts).

Der pK_{BH}^+ -Wert vom **DIAN** wurde mittels der ¹H-NMR-Titrationsmethode mit **TMGN** als Bezugsbase ermittelt. Im Vergleich zu **TMGN** ($pK_{BH}^+(\text{MeCN}) = 25.1$) und **DMEGN** ($pK_{BH}^+(\text{MeCN}) = 23.00$ (theoretisch)) besitzt **DIAN** einen höheren pK_{BH}^+ -Wert von ca. 26.4 in Acetonitril. Die höhere Basizität von **DIAN** gegenüber **TMGN** bzw. **DMEGN** ist im

Wesentlichen auf die höhere Polarität der exozyklischen C-N-Bindung durch Stabilisierung des Carbenium-Zentrums $^+CN_3$ im aromatischen Imidazolium-System zurückzuführen.

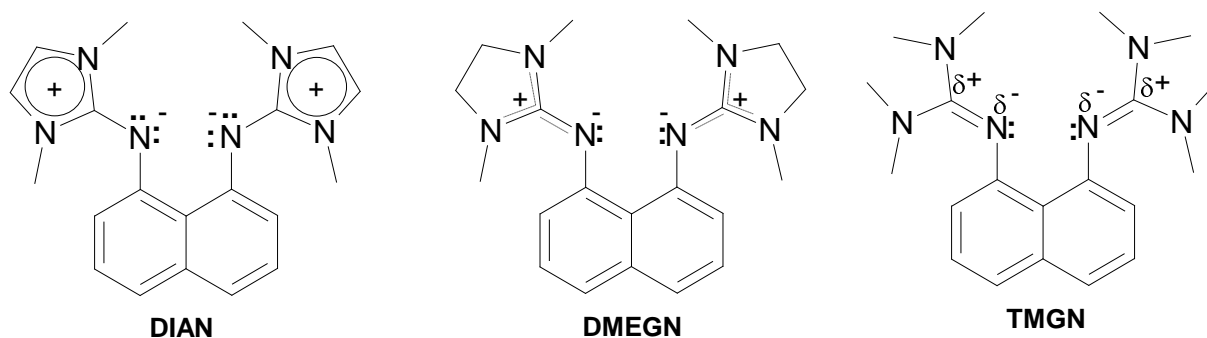
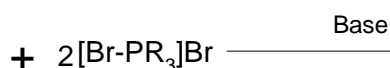
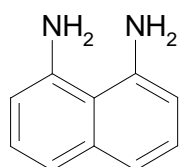


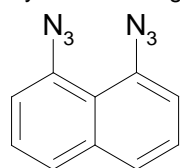
Abbildung 3.3: Die Polarität der exozyklischen C-N-Bindung in Guanidin-basierten Protonenschwämmen.

Ein weiteres Ziel war die Steigerung der thermodynamischen Basizität von Bisphosphazen-Protonenschwämmen. Es wurden drei Synthesestrategien für den Aufbau 1,8-disubstituierter Naphthaline und sterisch anspruchsvoller Phosphor-Verbindungen der Typen PR_3 , $R_3P=NH$ und X^-PR_3 ($R = NMe_2, NMeR, N=C(NMe_2)_2$ etc.) erprobt.

Synthesestrategie A



Synthesestrategie B



Synthesestrategie C

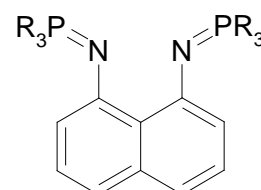
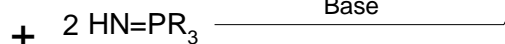
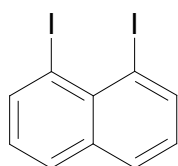


Abbildung 3.4: Drei Synthesestrategien für den Aufbau neuer Iminophosphoran-Protonenschwämme.

Diese Synthesestrategien wurden auf das Ziel der Gewinnung dreier neuer Zielverbindungen **6**, **7** und **8** hin untersucht:

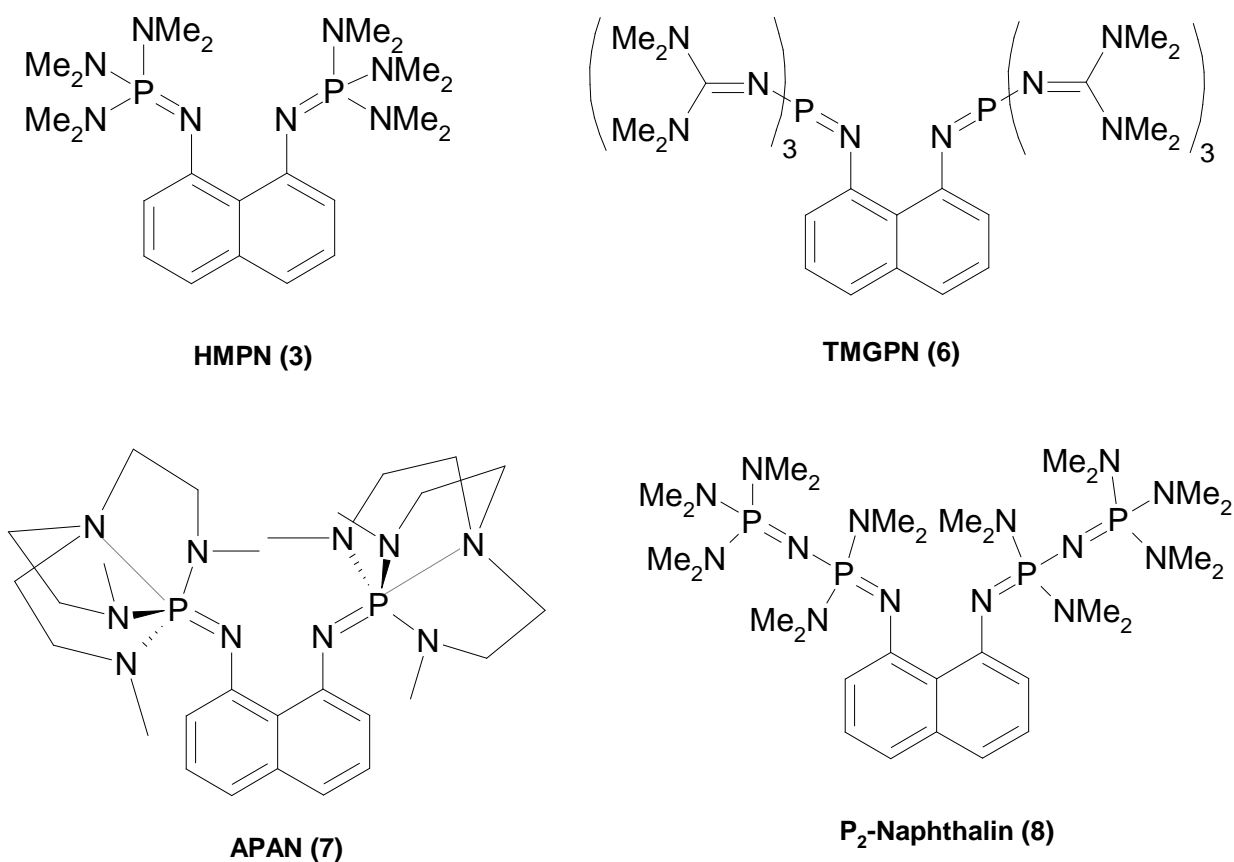
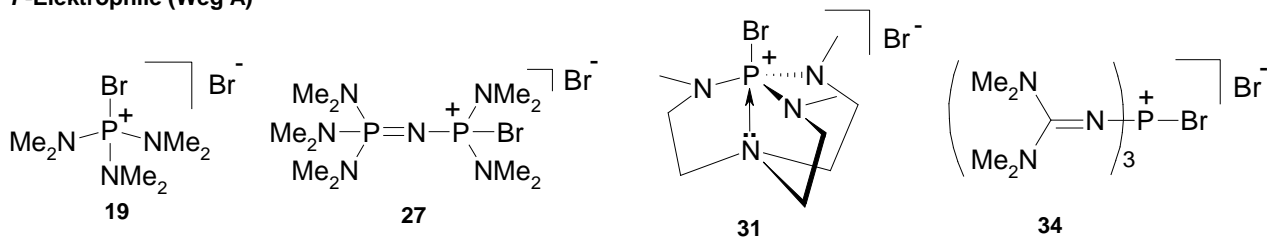


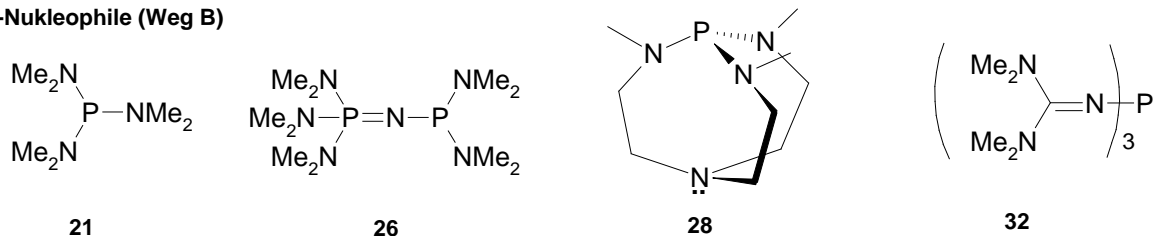
Abbildung 3.5: Die Zielverbindungen.

Durch effizientere Stabilisierung des Phosphoniumzentrums $^+\text{PN}_4$ sollten **6**, **7** und **8** eine höhere Basizität aufweisen als die bekannte Stammverbindung **HMPN (3)**. Somit widmet sich die Arbeit Untersuchungen zur Synthese der *P*-Elektrophile (Syntheseweg A), der *P*-Nukleophile (Syntheseweg B) und *N*-Nukleophile (Syntheseweg C).

P-Elektrophile (Weg A)



P-Nukleophile (Weg B)



N-Nukleophile (Weg C)

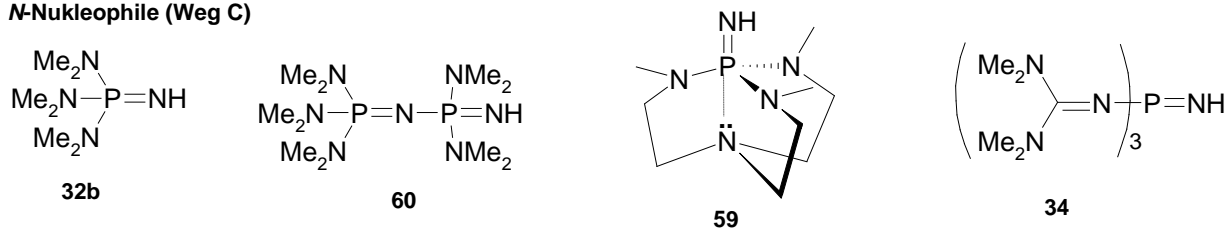


Abbildung 3.6: Bausteine der neuen Bisphosphazen-Protonenschwämme.

Die *Staudinger*-Variante (Weg B) erwies sich als die erfolgsversprechende Route. Zwar konnte bis heute das superbasische Phosphor(III)-guanidid **32** trotz der Bemühungen auch anderer Gruppen nicht isoliert werden, aber die Reaktion des 1,8-Diazidonaphthalins **20** mit dem Phosphor(III)-amid **21** lieferte einen neuen Weg über das Bisphosphazid **37** zu **HMPN** (**3**). Die Reaktion mit **26** blieb jedoch interessanter Weise auf der Stufe des Bisphosphazids **38** stehen.

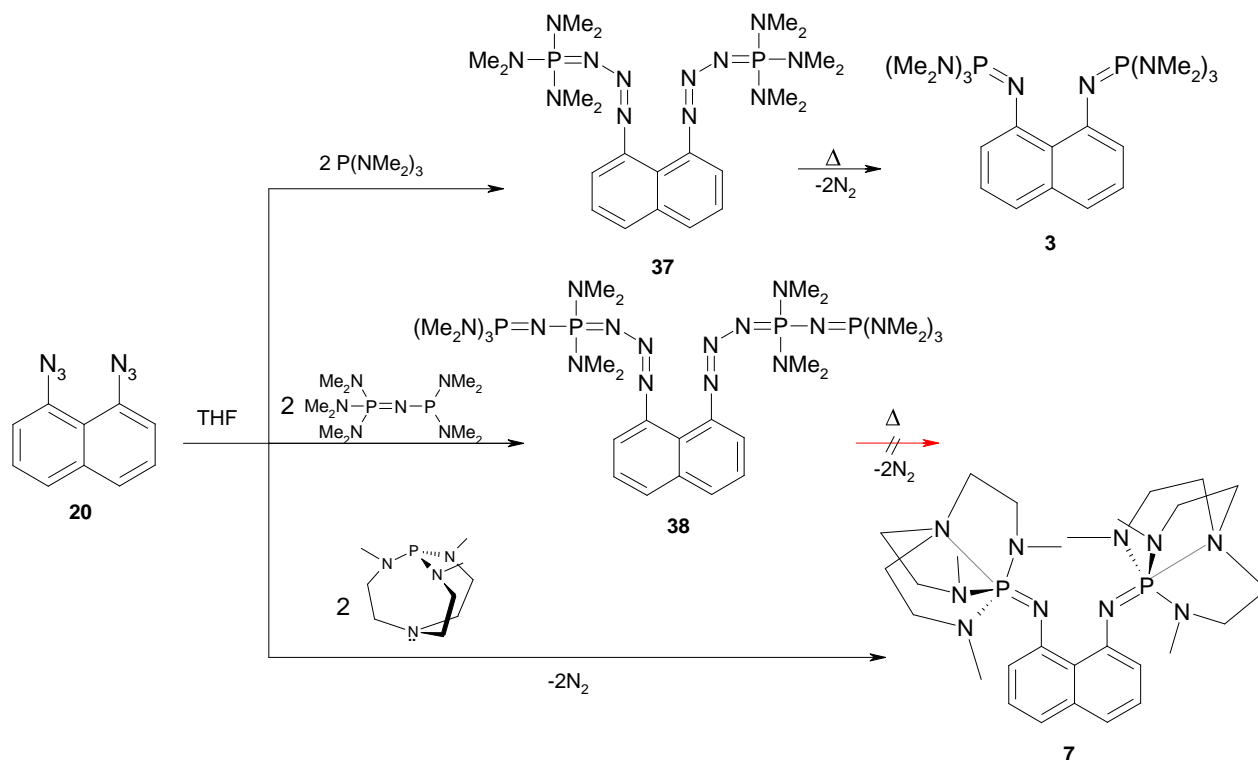


Abbildung 3.7: Umsetzungen von 1,8-Diazidonaphthalin mit dem jeweiligen Phosphor(III)-amid-Derivat und isolierte Produkte.

Das in Abbildung 3.7 gezeigte interessante Bis-(triazenido)phosphoran **38** konnte rein dargestellt und spektroskopisch sowie strukturell charakterisiert werden.

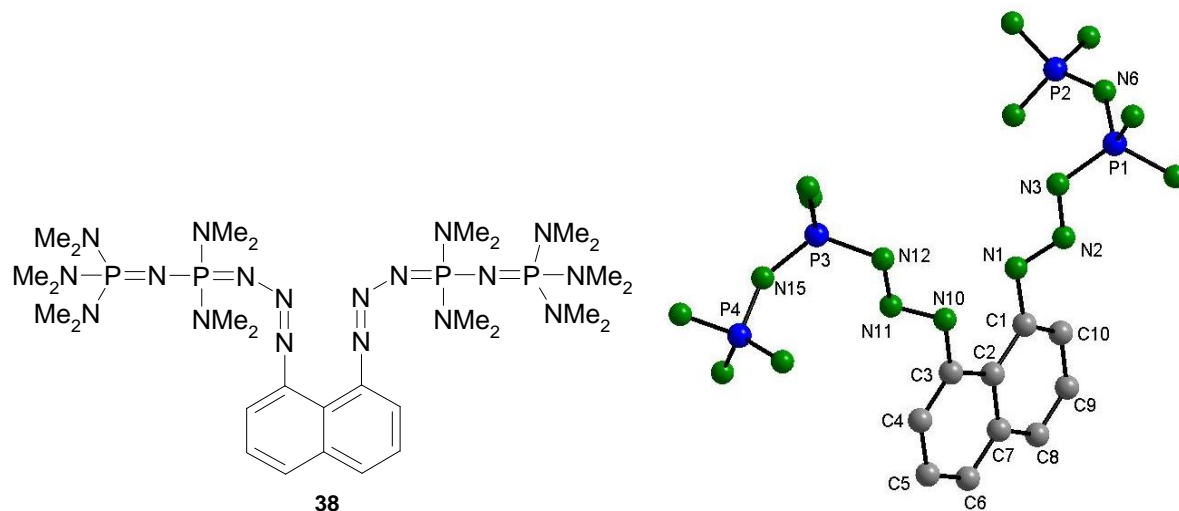


Abbildung 3.8: Molekülstruktur von **38** (Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Schließlich liefert die *Staudinger*-Reaktion mit dem *Verkade*-Azaphosphatran **28** das neue 1,8-Bis-(azaphosphatran)naphtalin **7** (APAN).

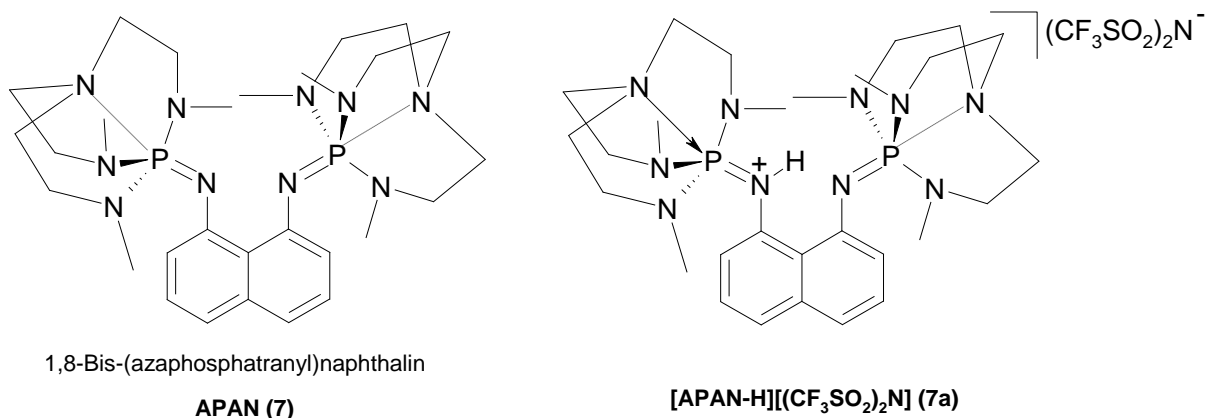


Abbildung 3.9: APAN (7), der zweite Iminophosphan-Protonenschwamm, und dessen konjugierte Säure 7a.

Laut DFT-Rechnungen von *Maksić et al.* besitzt 1,8-Bis-(azaphosphatranyl)naphthalin **7** in der Gasphase eine Protonenaffinität von 278.0 kcal/mol. Dieser Wert liegt höher als bei **HMPN** (274.0 kcal/mol), sodass **APAN** einen höheren pK_{BH}^+ -Wert als **HMPN** ($pK_{BH}^+(\text{MeCN}) = 29.9$) aufweisen sollte. Die freie Base **APAN** wurde mit der Säure $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ protoniert und so die konjugierte Säure von **APAN** dargestellt. Die weitere Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und NMR-Titration beider Verbindungen **7** und **7a** ist noch nicht abgeschlossen.

Nicht nur Protonenschwämme auf Basis von Iminophosphan-Pinzettenliganden, sondern auch solche auf Basis von Sulfoximinen rückten ins Zentrum des Interesses. *Bolm et al.* haben mittels einer doppelten Kreuzkupplungsreaktion 1,8-Bis-((*S,S*)-methyl-*S*-phenylsulfoximinyl)naphthalin ((*S,S*)-**MPSIN**) synthetisiert. In einer Kooperation mit der AG *Bolm* wurden in dieser Arbeit die Basizität, das Hydrolyseverhalten und die Nukleophilie von (*S,S*)-**MPSIN** gegenüber Ethyliodid experimentell untersucht und diskutiert. Es wurden Einkristalle von (*S,S*)-**MPSIN** und dessen korrespondierender Säure [(*S,S*)-**MPSIN-H**] BF_4 gewonnen und ihre Struktur aufgeklärt. Im Folgenden ist der erste strukturell charakterisierte chiralen Sulfoximin-Protonenschwamm abgebildet.

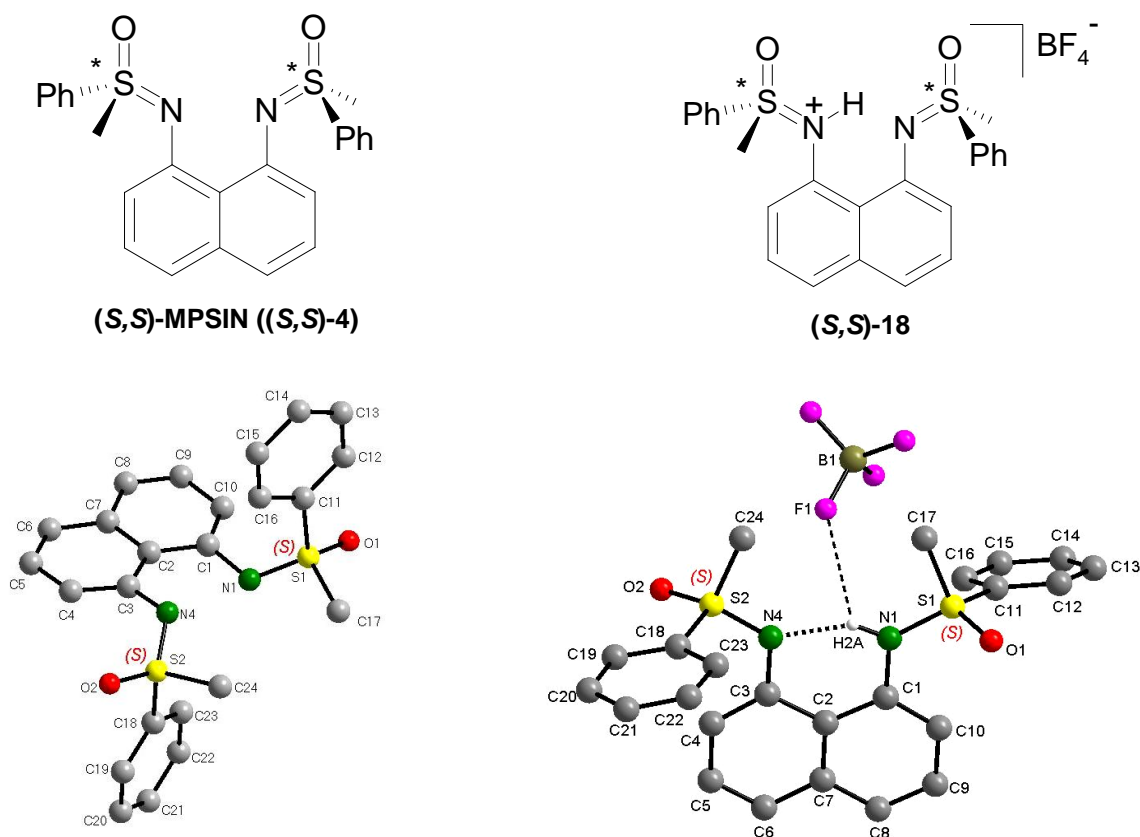


Abbildung 3.10: Der erste chirale Protonenschwamm mit Sulfoximin-Resten als chelatisierende Donoren.

Es stellte sich heraus, dass die thermodynamische Basizität von **(S,S)-MPSIN** wie erwartet deutlich niedriger ist als diejenige der Guanidin-Protonenschwämme. Die Basizität von **(S,S)-MPSIN** liegt zwischen der von Triflat und Wasser, wobei Wasser in der Lage ist, **[(S,S)-MPSIN-H]⁺** zu deprotonieren. Obwohl **(S,S)-MPSIN** strukturelle Verwandtschaft zu den Guanidin-Protonenschwämmen aufweist, ist **(S,S)-MPSIN** keine ausgesprochen gute Base, **[(S,S)-MPSIN-H]⁺** ist vielmehr eine mäßig starke Säure, deutlich azider als beispielsweise das Ammonium-Kation. Die Aktivierungsenergie für den Protonenselbstaustausch als Maß für die kinetische Aktivität von **(S,S)-MPSIN** wurde ebenfalls mittels NMR-Linienformanalyse nach der *Eyring*-Gleichung zu 39.5 kJ/mol bestimmt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde versucht, neue Anwendungsfelder für Protonenschwämme in der organischen und metallorganischen Chemie zu finden.

Bei der Charakterisierung der Protonenschwämme wurde die nukleophile Reaktivität gegenüber Ethyliodid experimentell bestimmt. Trotz ihrer hohen thermodynamischen Basizität zeigen sie eine relativ geringe Nukleophilie. Im Gegensatz zu Ethyliodid sind CH_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) reaktionsträge. Die Protonenschwämme zeigen mit Dichlormethan bei 25 °C keinen Umsatz, gegenüber Dibrommethan ist jedoch vor allem **HMPN** reaktiv. Es zeigt sich eine Konkurrenz zwischen der Säure-Base-Reaktion unter HBr-Eliminierung und der

Aktivierung von Dibrommethan im Sinne einer doppelten nukleophilen Substitutionsreaktion. Das Aktivierungsprodukt entsteht im Verhältnis zwei zu eins zur konjugierten Säure von **HMPN**. Bezüglich der nukleophilen Substitution an CH_2Br_2 sind die Guanidin-Protonenschwämme **TMGN** und **DIAN** weitgehend reaktionsträge.

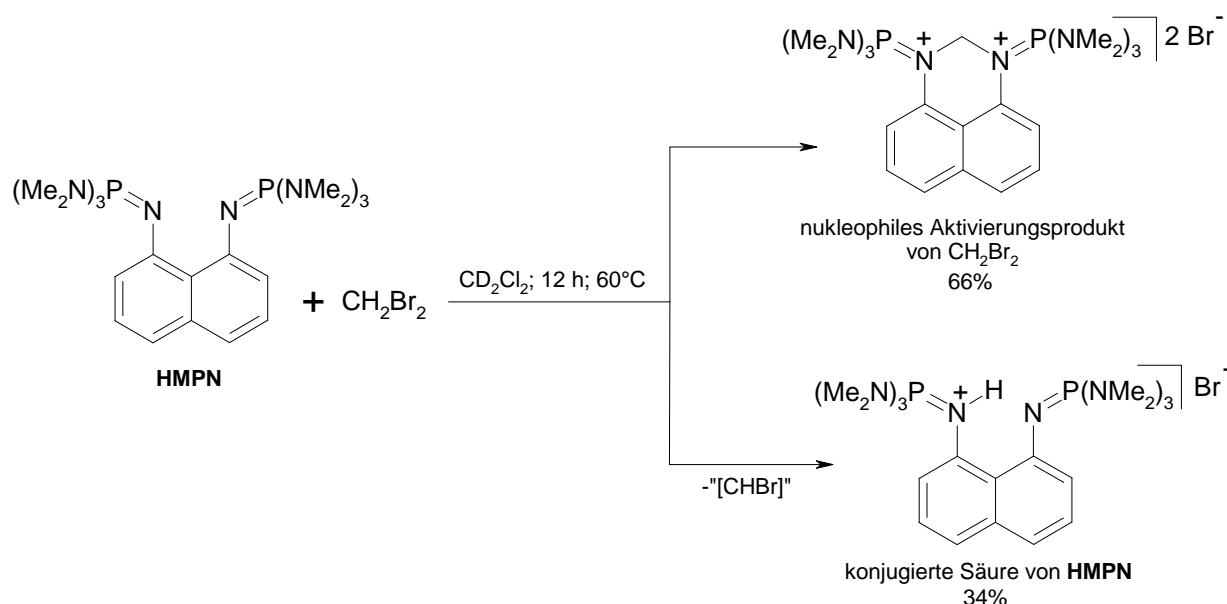


Abbildung 3.11: Umsetzung von HMPN mit Dibrommethan.

Die Guanidin- und Iminophosphoran-Protonenschwämme sind perfekte Protonenakzeptorliganden. Bisher war allerdings wenig bekannt über mögliche Ligandeneigenschaften gegenüber Lewis-Säuren. Für die Untersuchung der Donoreigenschaften wurde stellvertretend für die Klasse der Guanidin-Protonenschwämme **TMGN** eingesetzt, als Lewis-Säure wurde zunächst BeCl_2 gewählt.

Durch die Koordination von BeCl_2 an den chelatisierenden Liganden **TMGN** entsteht ein tetraedrischer Beryllium-Komplex.

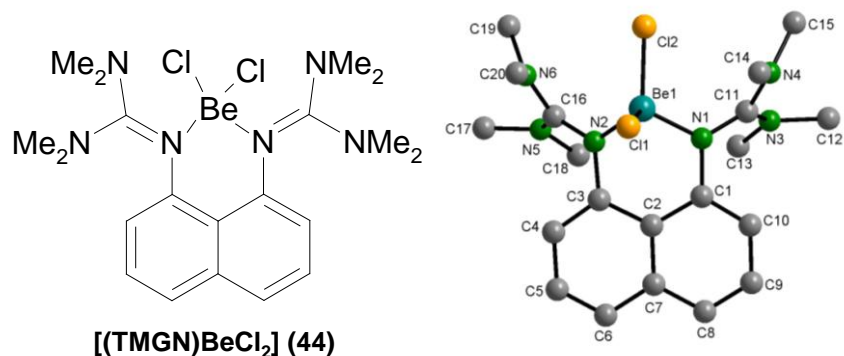


Abbildung 3.12: Der erste Beryllium-Komplex eines Guanidin-Liganden.

[(TMGN)BeCl₂] ist der erste Beryllium-Komplex mit einem Guanidin-Ligandenregime. Die Darstellung eines einzigartigen resonanzstabilisierten, kationischen, trigonal-planaren Beryllium-Komplexes [(TMGN)BeCl]⁺ durch Chloridabstraktion gelang nicht.

Jüngste Arbeiten von *Himmel et al.* zeigen, dass **TMGN** in der Lage, ist Pd(II)- und Pt(II)-Kationen zu koordinieren. Diese Komplexe haben als Katalysatoren in *Heck*-Reaktionen ihre Anwendung gefunden. Da im Rahmen dieser Arbeit die *Buchwald-Hartwig*-Reaktion als Beispiel für eine C-N-Kreuzkupplungsreaktion herangezogen wurde, lag es nahe, in Amidierungsreaktionen des Iodobenzols nach *Buchwald* die gängigen Diaminliganden durch Bisguanidin-Liganden zu ersetzen. In diesem Zusammenhang wurden die Cu(I)-Halogenido-Komplexe von **TMGN** charakterisiert

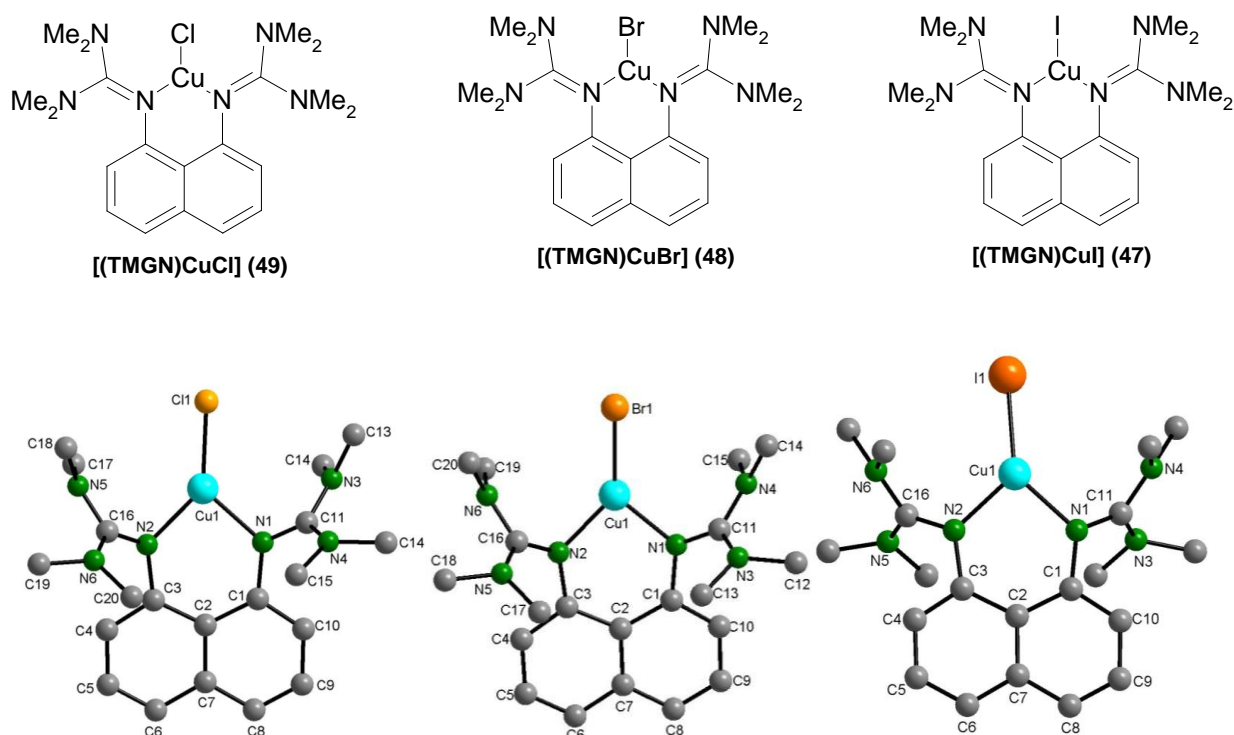


Abbildung 3.13: Erste Cu(I)-Komplexe des Protonenschwammes TMGN.

Diese Komplexe wurden neben Komplexen weiterer Liganden **DIAN (5)**, **HMPN (3)**, 1,2-Bis-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethan (**TMGE (51)**) und 1,2-Bis-(1,3-diisopropylguanidino)ethan (**IGE (52)**) als Katalysatoren in der C-N-Kupplung getestet:

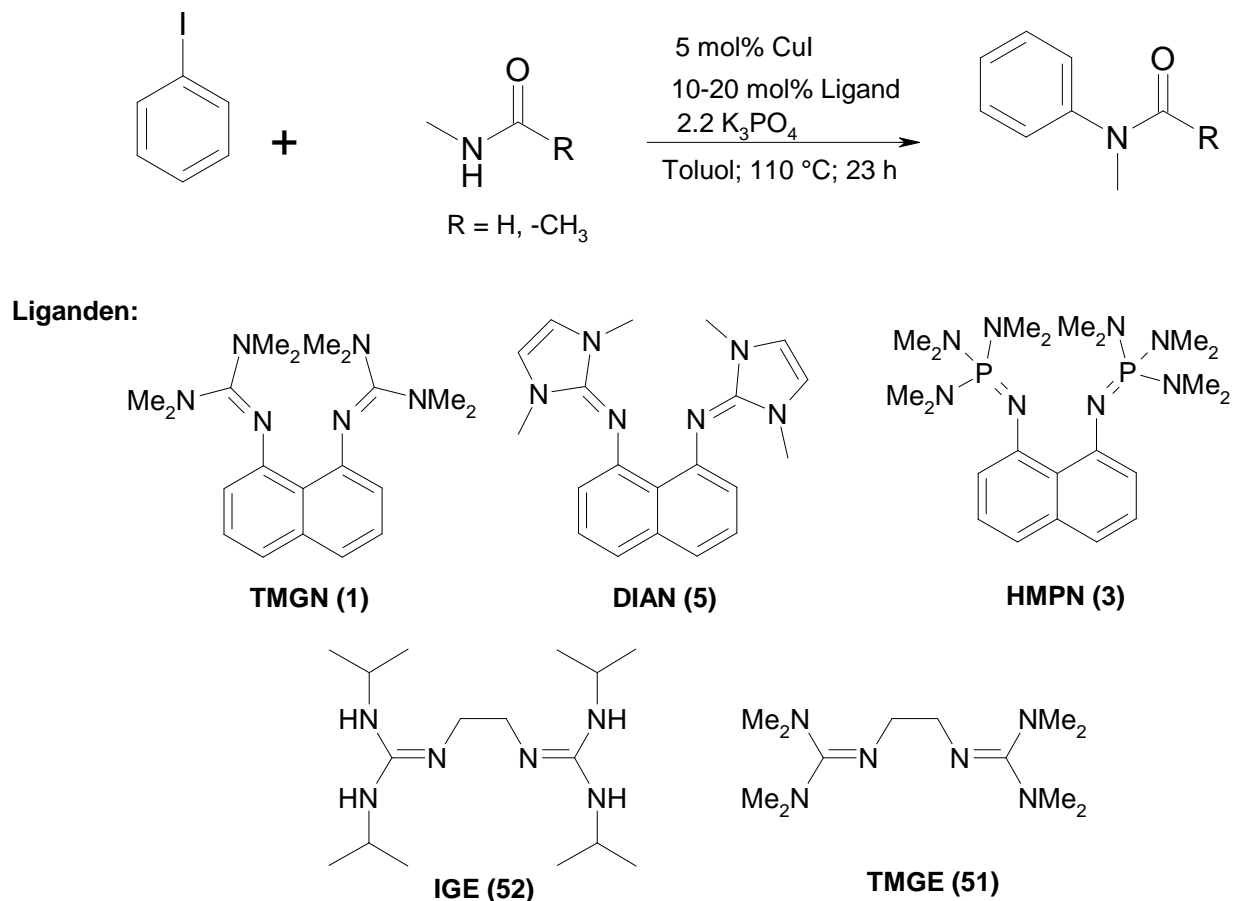


Abbildung 3.14: Amidierungsreaktionen von Iodbenzol in Anlehnung an *Buchwald-Hartwig* mit neuen Liganden.

Es wurde gezeigt, dass die Guanidin-Kupfer(I)-Komplexe solch eine Amidierungsreaktion von Arylhalogeniden katalysieren können. Aber die Hoffnung, dass **TMGN** zu einer wesentlich höheren Aktivität führen könnte als spezielle Diaminliganden, wie *N,N'*-Dimethylethylendiamin, erfüllte sich nicht. Die beste Aktivität der in Abbildung 3.14 dargestellten Guanidin-Liganden zeigt **IGE (52)**.

Eine weitere Anwendung ist die in dieser Arbeit erstmalig beobachtete Protolyse von molekularem Wasserstoff mit den Guanidin-Protonenschwämmen 1,8-Bis-(dimethylethylenguanidin)naphthalin **DMEGN** bzw. **TMGN** in Gegenwart von Tris-(pentafluorophenyl)boran **BCF**.

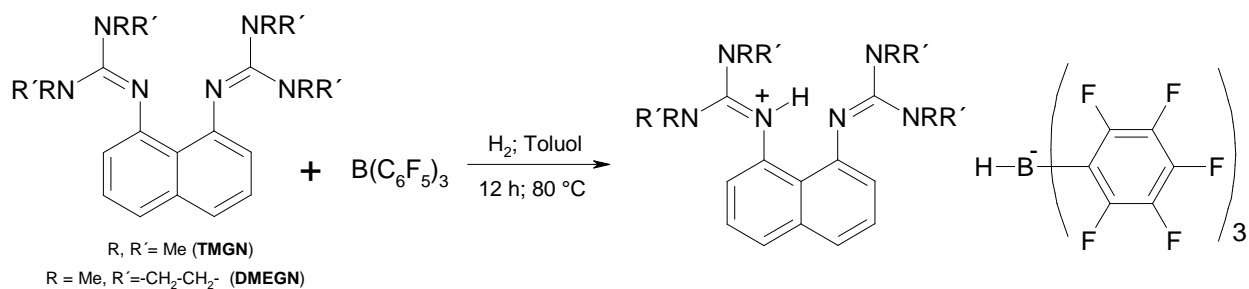


Abbildung 3.15: Die Umsetzungen von **TMGN** bzw. **DMEGN** mit **BCF** in Gegenwart von molekularem Wasserstoff.

Die in Abbildung 3.15 dargestellten Salze **[TMGN-H][H-BCF]** (**56**) und **[DMEGN-H][H-BCF]** (**58**) konnten rein isoliert und vollständig charakterisiert werden.

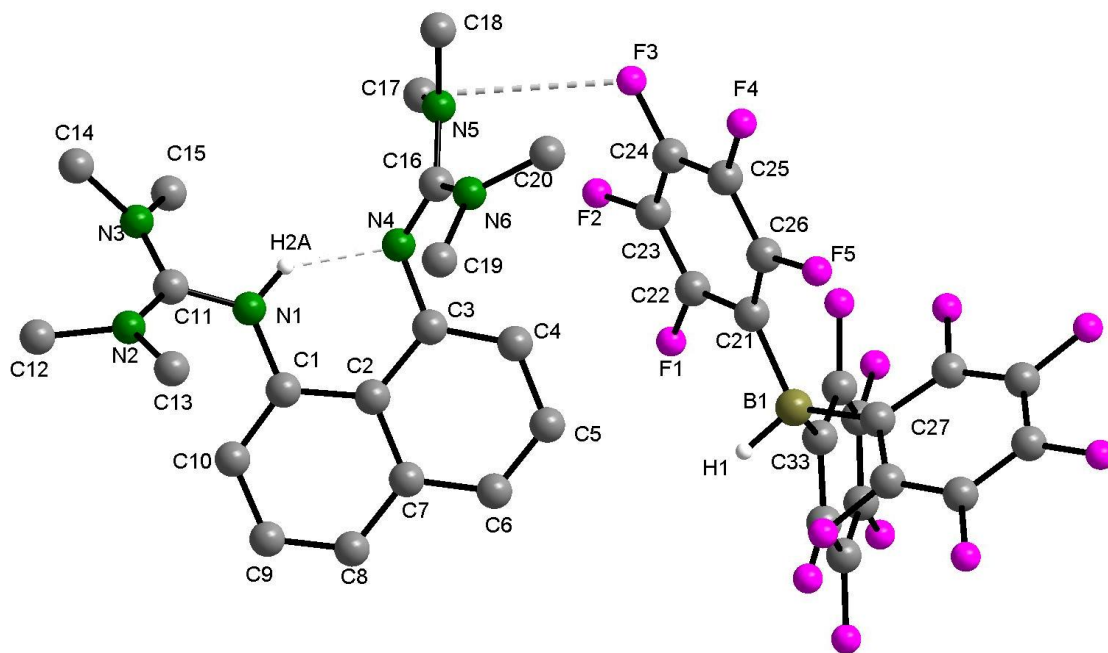


Abbildung 3.16: Kristallstruktur von **[TMGN-H][H-BCF]**.

Der weniger basische klassische Protonenschwamm **DMAN** ist unter gleichen Bedingungen nicht in der Lage, molekularen Wasserstoff zu spalten. **HMPN** und **DIAN**, die eine höhere Basizität als **DMEGN** und **TMGN** aufweisen, gehen auch in Abwesenheit von Wasserstoff mit **BCF** unselektive Reaktionen ein.

Diese Arbeit bereicherte die Klasse superbasischer Protonenschwämme um zwei neue Vertreter, **APAN** und **DIAN**; der dritte, **(S,S)**-**MPSIN**, basierend auf Sulfoximin-Pinzetten entpuppte sich als wenig basisch. Die heterolytische Spaltung von molekularem Wasserstoff durch Protonenschwämme eröffnet interessante Perspektiven für zukünftige Arbeiten.

3.1 Summary

Proton sponges are neutral organic bases showing a chelating proton-binding site. The classical example of a proton sponge is 1,8-bis-(dimethylamino)naphthalene (**DMAN**) first introduced by *Alder et al.* The pK_{BH}^+ value of **DMAN** in acetonitrile is 18.2. Over the years new and innovative proton sponges on the basis of *Alder's* proton sponge concept were synthesized and characterized. These new proton sponges show a higher basicity as well as a higher kinetic activity than **DMAN**. In our work group the new-generation proton sponges 1,8-bis-(tetramethylguanidino)naphthalene (**TMGN**), 1,8-bis-(dimethylethylenguanidino)-naphthalene (**DMEGN**) and 1,8-Bis-(hexamethyliminophosphoranyl)naphthalene (**HMPN**) were synthesized and fully characterized (Figure 1).

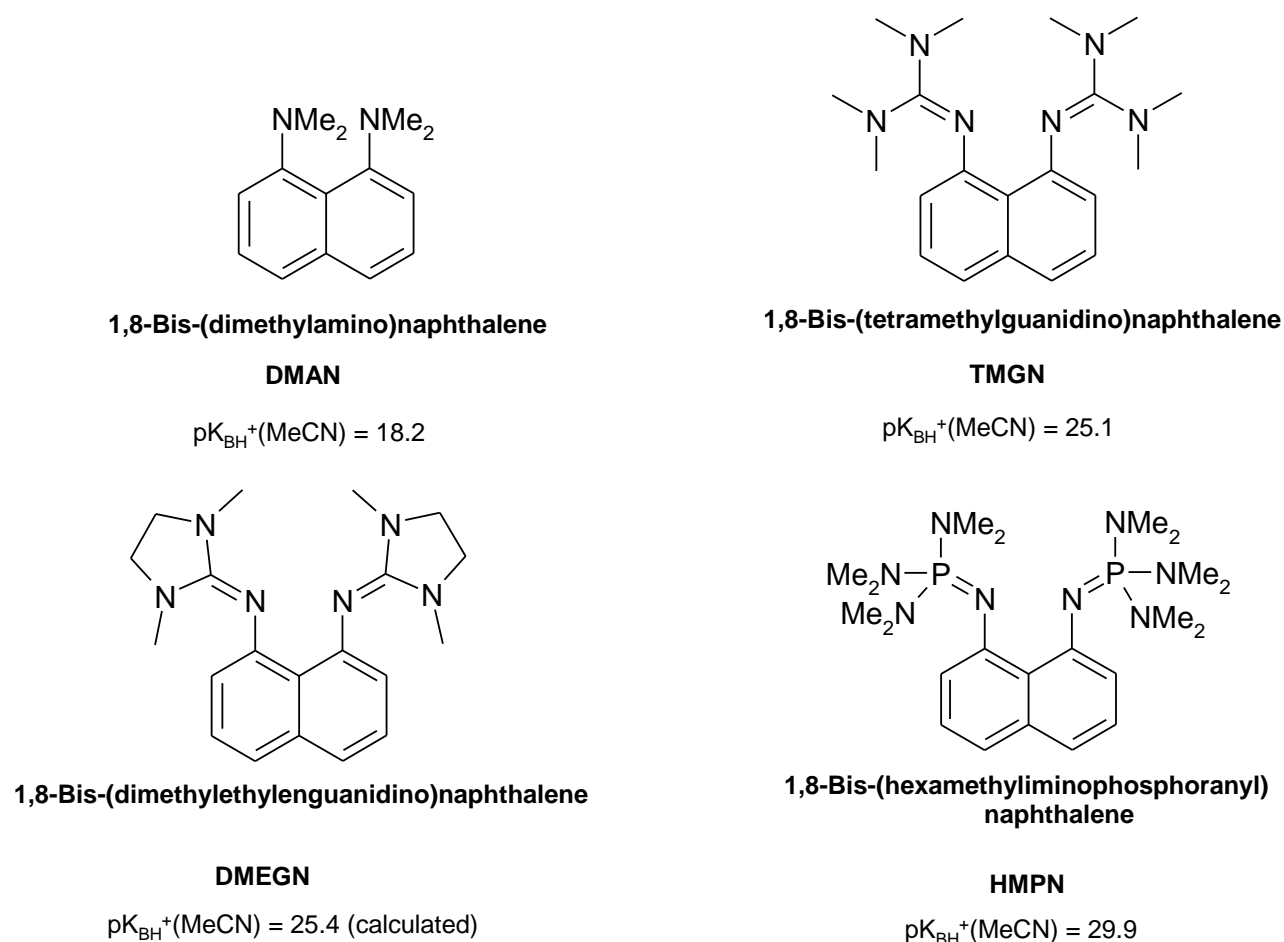


Figure 1: DMAN and the known proton sponges TMGN, DMEGN and HMPN from the work group of *Prof. Sundermeyer*.

The intention of this work was to increase the thermodynamic basicity of proton sponges with the naphthalene skeleton and to evaluate new potential applications in Chemistry. This was achieved by the successful synthesis of a new proton sponge from the group of 1,8-bis-

(guanidino)naphthalene. This third guanidine-based proton sponge is called 1,8-bis(1,3-dimethyl-1,3-imidazol-2-ylideneamino)naphthalene (**DIAN**). Its structural and spectroscopic data were discussed, showing the properties of a perfect pincer ligand for a proton. The thermodynamic basicity was determined using NMR titration. In addition, the hydrolysis and the nucleophilic properties of **DIAN** towards ethyl iodide have been studied. The kinetic activation was investigated using the proton self exchange reaction of **DIAN** with $[\text{DIAN}]\text{PF}_6$ via NMR line shape analysis. The resultant energy barrier is 49.6 kJ/mol.

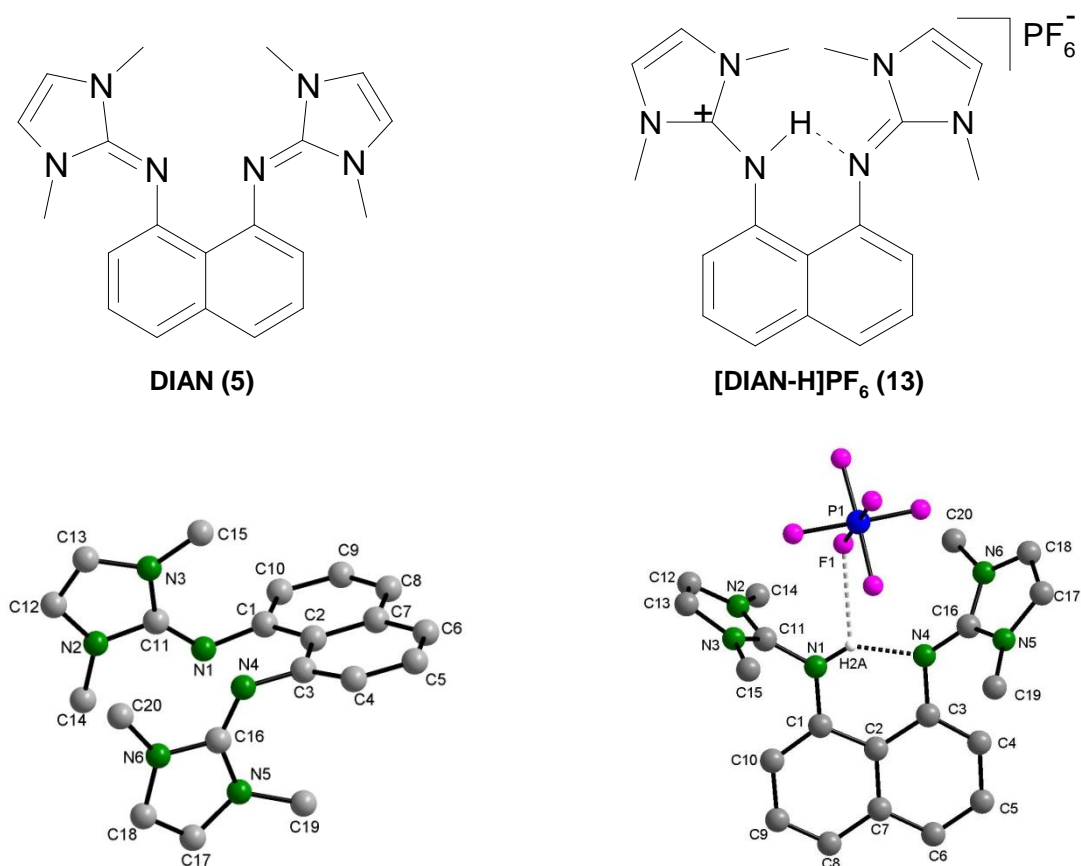


Figure 2: **DIAN** (left), the third proton sponge from the class of guanidine proton sponges and the conjugate acid of **DIAN**, $[\text{DIAN-H}]\text{PF}_6$ (right).

The pK_{BH}^+ value of **DIAN** was determined using the $^1\text{H-NMR}$ titration with a reference base like **TMGN**. Compared to **TMGN** ($\text{pK}_{\text{BH}}^+(\text{MeCN}) = 25.1$) and **DMEGN** ($\text{pK}_{\text{BH}}^+(\text{MeCN}) = 23.00$ (calculated)) **DIAN** had a higher pK_{BH}^+ value of 26.4 in acetonitrile. The stronger basicity of **DIAN** compared to **TMGN** or **DMEGN** is based on the higher polarity of the exocyclic C-N bond, which corresponds to the stabilization of the carbenium centre in the heteroaromatic imidazolium moiety.

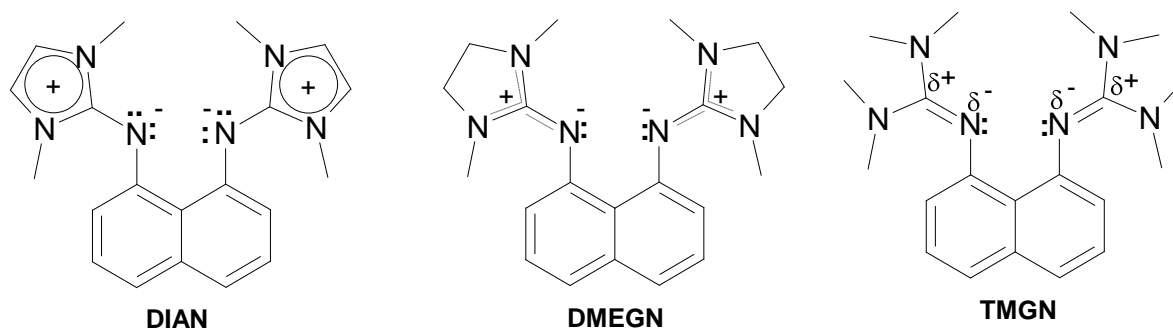


Figure 3: The polarity of the exocyclic C-N-bond in the guanidine proton sponges **DIAN**, **DMEGN** and **TMGN**.

Another goal was to enhance of the thermodynamic basicity of bisphosphazene-based proton sponges. Three synthetic strategies for building 1,8-disubstituted naphthalenes and sterically demanding phosphorous compounds of the types PR_3 , $\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$ and X^-PR_3 ($\text{R} = \text{NMe}_2$, NMeR , $\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ and soon) were tested.

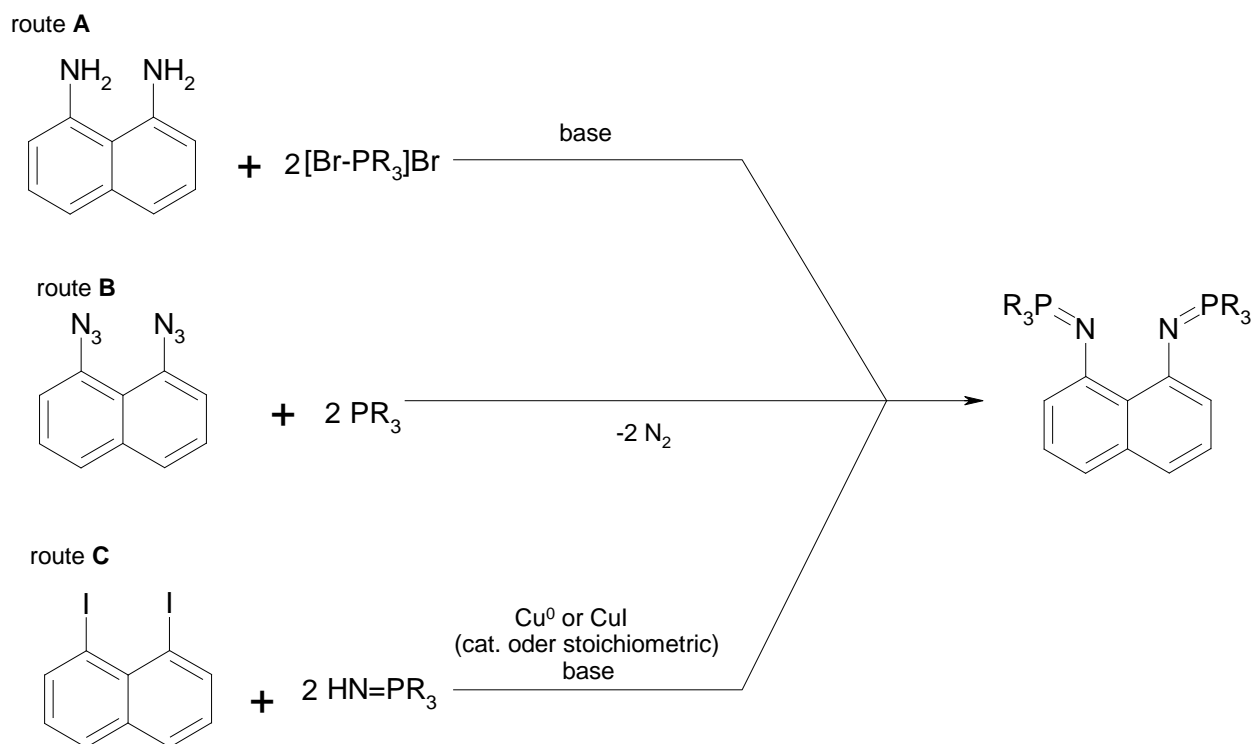
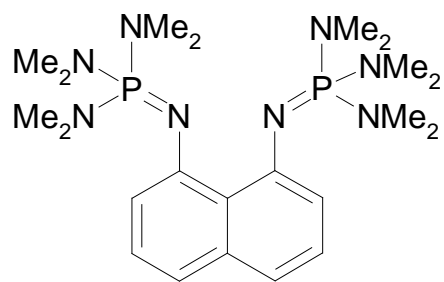
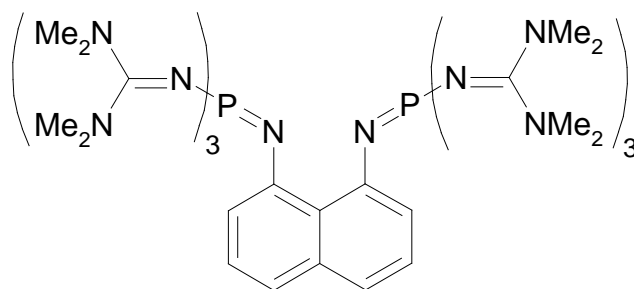


Figure 4: Three synthetic strategies for the construction of new iminophosphorane proton sponges.

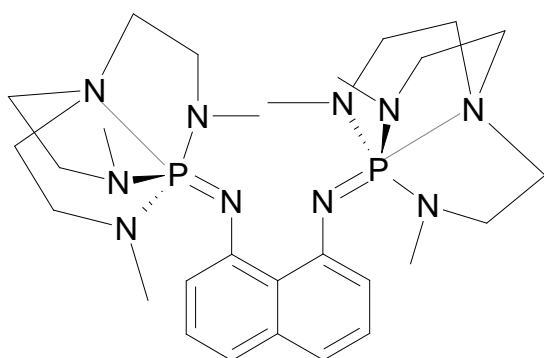
The synthetic strategies shown in Figure 4 were evaluated for the purpose of obtaining three new target compounds **6**, **7** and **8**.



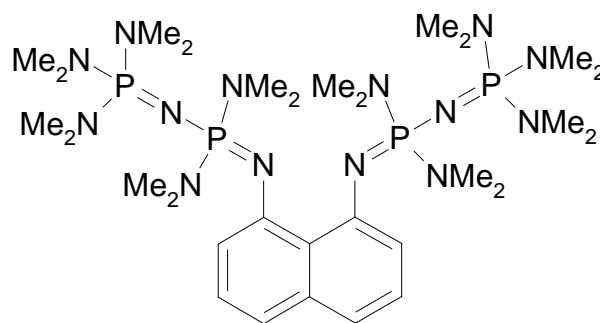
HMPN (3)



TMGPN (6)



APAN (7)

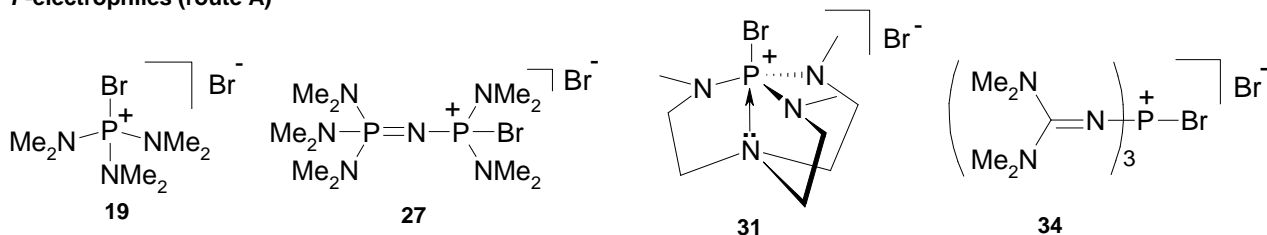


P₂-naphthalene (8)

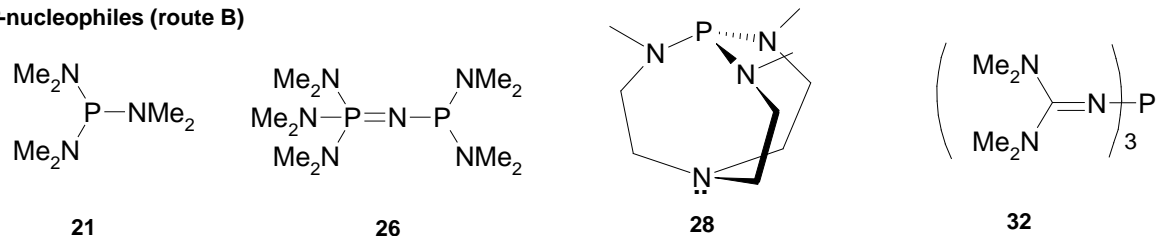
Figure 5: Target substances.

The compounds of **6**, **7** and **8** should due to a more efficient stabilization of the phosphonium center $^+PN_4$ exhibit a higher basicity than the known parent compound **HMPN (3)**. This work also engages in studies on the synthesis of *P*-electrophiles (route A), *P*-nucleophiles (route B) and *N*-nucleophiles (route C) (see Figure 6).

P-electrophiles (route A)



P-nucleophiles (route B)



N-nucleophiles (route C)

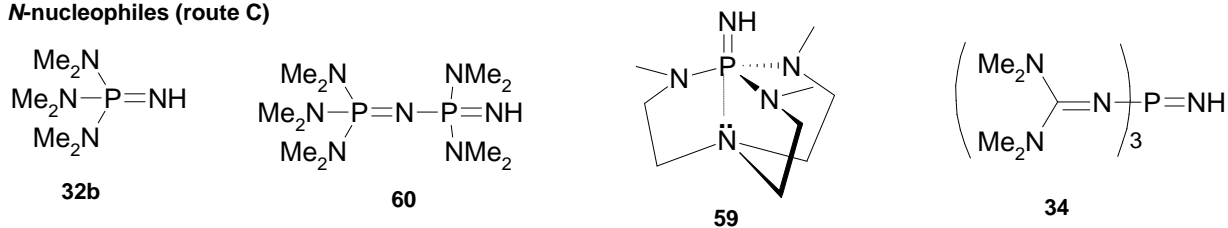


Figure 6: Building blocks for the new bisphosphazene proton sponges.

The *Staudinger* reaction (route B) proved to be the most promising route. Although to date the superbasic phosphorus(III)-guanidine **32** could not be isolated, the reaction of 1,8-diazidonaphthalene **20** with the phosphorus(III)-amide **21** provided a new path to **HMPN** (**3**) via the bisphosphazide **37**. However the reaction with **26** interestingly remained on the level of bisphosphazide **38**.

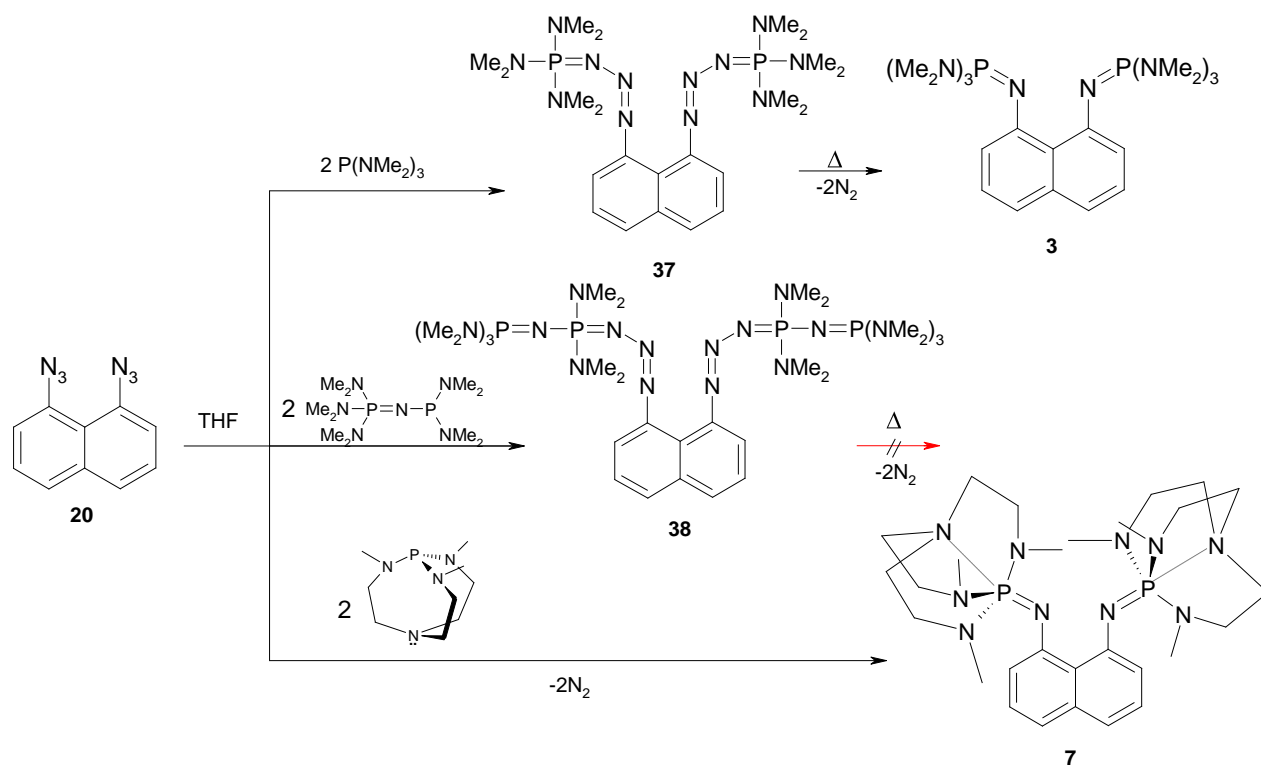


Figure 7: Reactions of 1,8-diazidonaphthalene with the respective derivatives of phosphor(III)-amide and isolated products.

The derivate of bis-(triazido)phosphorane **38** (Figure 8) has been synthesized and spectroscopically and structurally characterized.

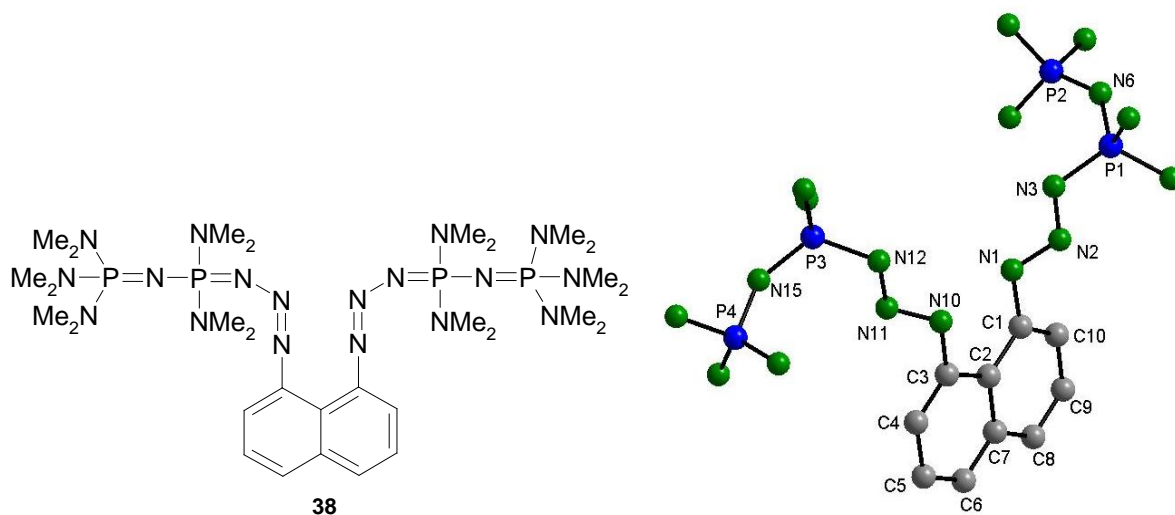


Figure 8: Molecular structure of 38 (methyl groups are not shown for clarity reasons).

The *Staudinger* reaction with the *Verkade* azaphosphatrane **28** produces a new proton sponge called 1,8-bis-(azaphosphatran-1-yl)naphthalene **7** (APAN).

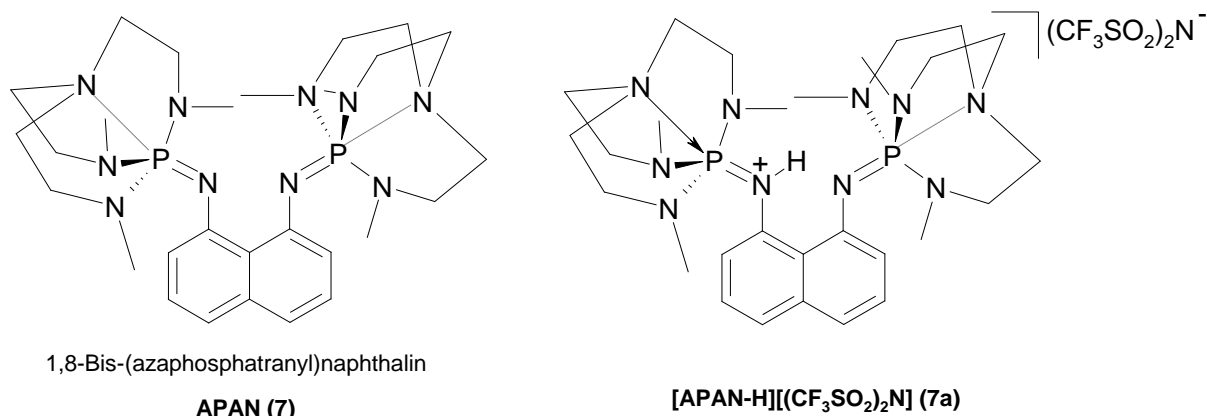


Figure 9: APAN (7), the second imino phosphorane-based proton sponge and its conjugate acid 7a.

According to DFT calculations of *Maksić et al.* 1,8-bis-(azaphosphatranyl) naphthalene **7** has a proton affinity in the gas phase of 278.0 kcal/mol. This value is higher than that of **HMPN** (274.0 kcal/mol), so that APAN should have a higher pK_{BH}^+ -value than **HMPN** ($pK_{BH}^+(\text{MeCN}) = 29.9$). The free base (**APAN**) was protonated with the acid $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ and thus formed into its conjugate acid. The further characterization of both compounds **7** and **7a** by single crystal X-ray crystallography and NMR titration is not yet completed.

In addition to proton sponges based on iminophosphorane pincer ligands, sulfoximine ligands moved into the center of our attention. *Bolm et al.* synthesized 1,8-bis-((*S,S*)-methyl-*S*-phenylsulfoximino)naphthalin ((*S,S*)-**MPSIN**) using a double cross coupling reaction. In this work, the basicity, the hydrolysis and the nucleophilic behavior (*S,S*)-**MPSIN** towards ethyl iodide are experimentally investigated and discussed. Single crystal structure of (*S,S*)-**MPSIN** and its corresponding acid [(*S,S*)-**MPSIN-H**] BF_4 were obtained and discussed. The following figure shows this first structurally characterized chiral sulfoximine proton sponge.

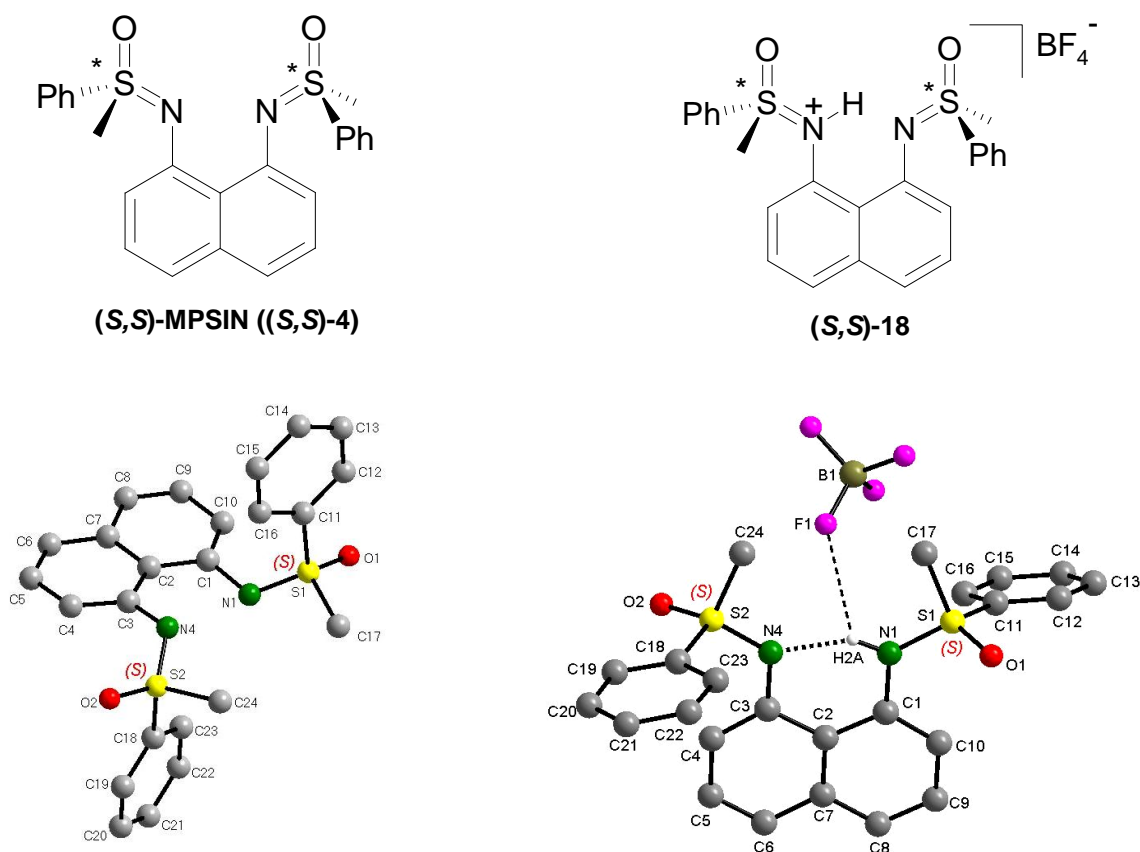


Figure 10: The first chiral proton sponge with sulfoximine groups as chelating donors.

It turned out that the thermodynamic basicity of **(S,S)-MPSIN** is significantly lower than that of the guanidine proton sponges. The basicity of **(S,S)-MPSIN** ranges between triflate and water, which is able to deprotonate $[(S,S)\text{-MPSIN-H}]^+$. Although **(S,S)-MPSIN** is structurally comparable with the guanidine proton sponges, it is not a good base. In fact the corresponding acid of **(S,S)-MPSIN** is a moderate acid, as it clearly is a stronger acid than the ammonium cation. The investigation of the kinetic activation was achieved using the proton self exchange reaction of **(S,S)-MPSIN** with $[(S,S)\text{-MPSIN-H}]^+$ via NMR line shape analysis according to the *Eyring* equation. The resultant energy barrier is 39.5 kJ/mol.

In the second part of this work efforts have been made to find new applications for proton sponges in organic and organometallic chemistry.

The nucleophilic reactivity of proton sponges towards ethyl iodide has been determined experimentally. Despite the high basicity of the proton sponges they show a relatively low nucleophilicity. In contrast to ethyl iodide dihalomethanes CH_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) are inert towards the proton sponges. No reaction occurs with dichloromethane at 25 °C. The first bisiminophosphorane proton sponge **HMPN** shows conversion with dibromomethane at 25 °C. In addition to an acid-base reaction between **HMPN** and dibromomethane was

observed a nucleophilic reaction competitor. The activation product of nucleophilic reaction is formed in the ratio of two to one in comparison to the conjugate acid of **HMPN**. In contrast to **HMPN** both the guanidine proton sponges (**DIAN**, **TMGN**) are unreactive towards CH_2Br_2 .

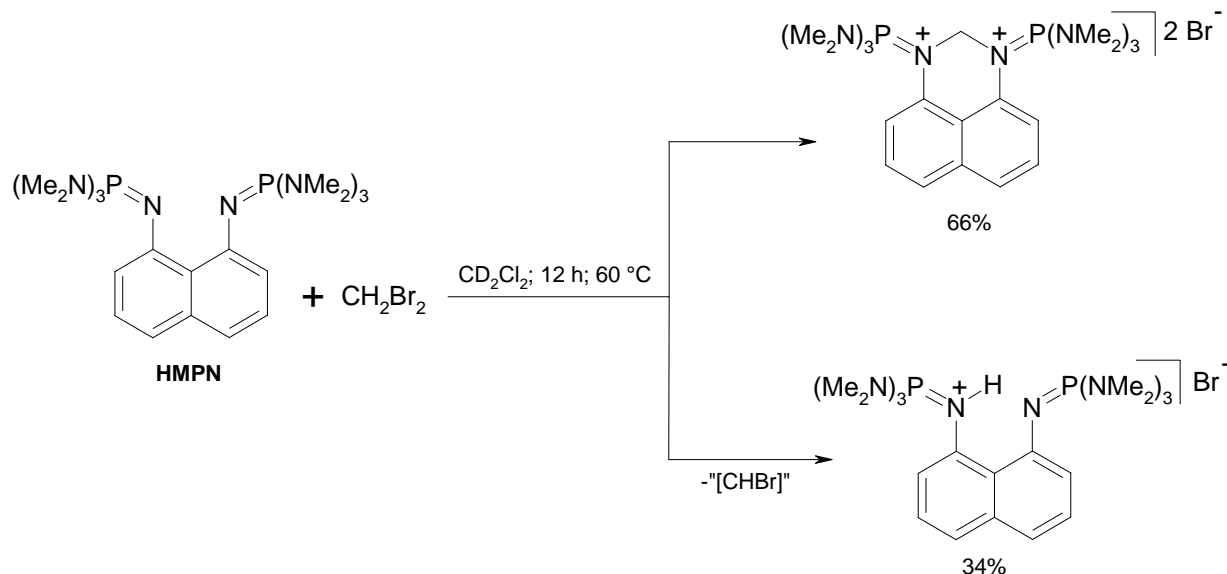


Figure 11: Reaction of HMPN with dibromomethane.

The guanidine and iminophosphorane proton sponges are perfect proton acceptor ligands. The properties of these ligands towards Lewis acids were hardly known. For the investigation of the donor properties, **TMGN** has been used to represent the class of guanidine-proton sponges, as a Lewis acid BeCl_2 was selected. By coordinating BeCl_2 to the chelating ligand **TMGN** a tetrahedral beryllium complex was formed.

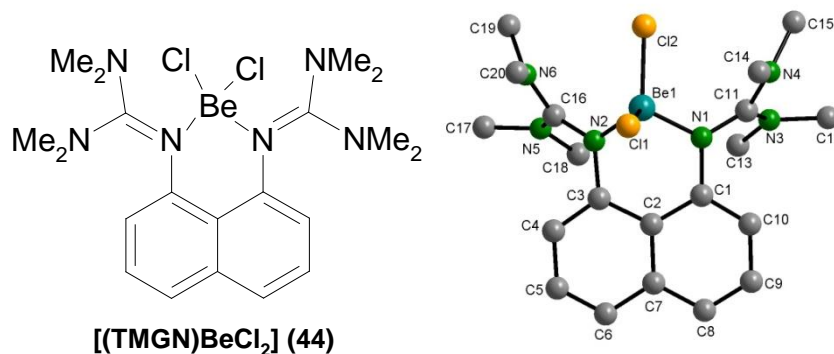


Figure 12: The first beryllium complex of a guanidine ligand.

$[(\text{TMGN})\text{BeCl}_2]$ is the first complex of beryllium with a guanidine ligand. The preparation of a stable, cationic, trigonal planar beryllium complex $[(\text{TMGN})\text{BeCl}]^+$ by chloride abstraction failed.

Recent works by *Himmel et al.* show that **TMGN** is able to coordinate Pd(II) and Pt(II) cations. These catalysts were used in a *Heck* reaction. In this work the *Buchwald-Hartwig* reaction was tested as an example for a C-N cross coupling reaction. The amidation of iodobenzene was chosen, which is usually performed with a copper(I) salt and a bidentate diamine ligand. In this work the diamine ligand was replaced by a bisguanidino ligand. In this context the complexes of copper(I)-halogenides with **TMGN** were prepared.

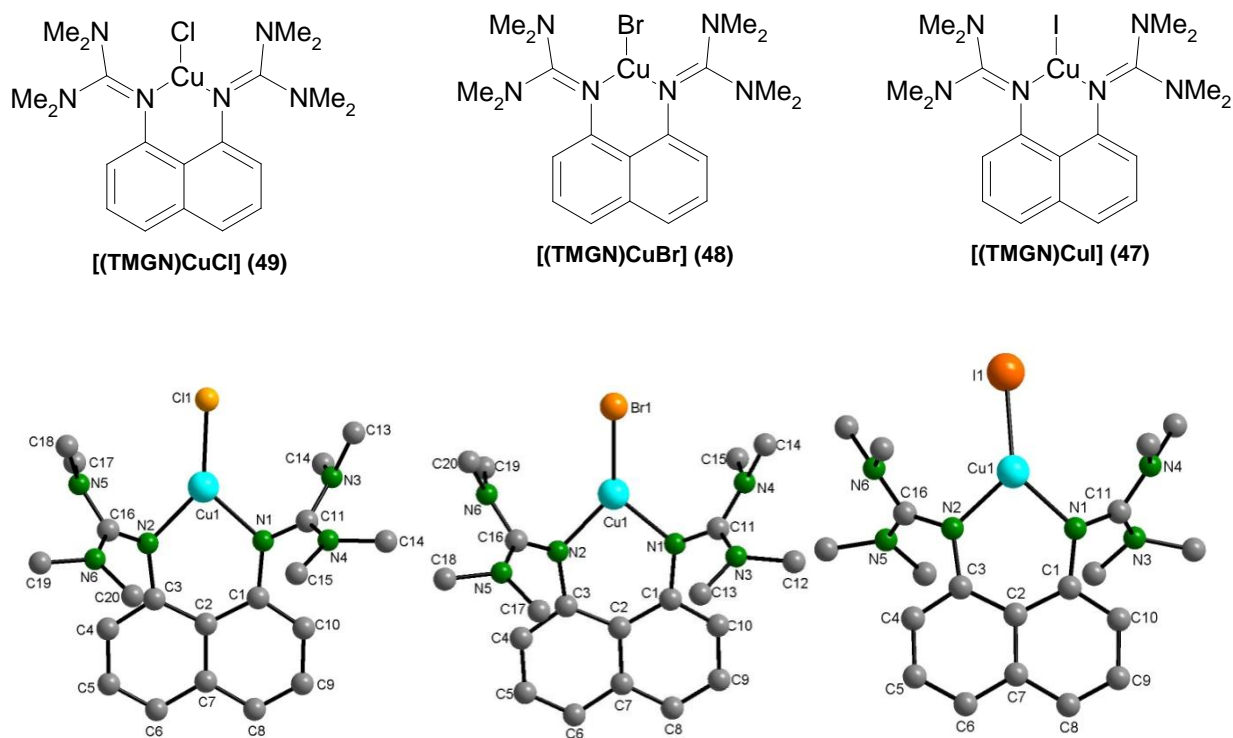
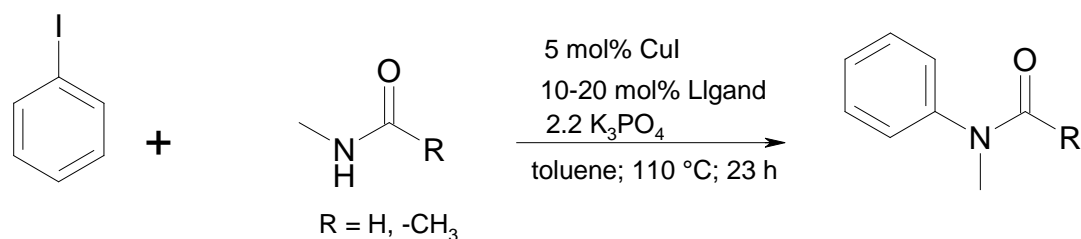


Figure 13: The first Cu(I)-complexes of TMGN.

These and other complexes with the ligands **DIAN** (**5**), **HMPN** (**3**), 1,2-bis-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethane (**TMGE** (**51**)) and 1,2-bis-(1,3-diisopropylguanidino)ethane (**IGE** (**52**)) were tested in a C-N cross coupling reaction.



ligands:

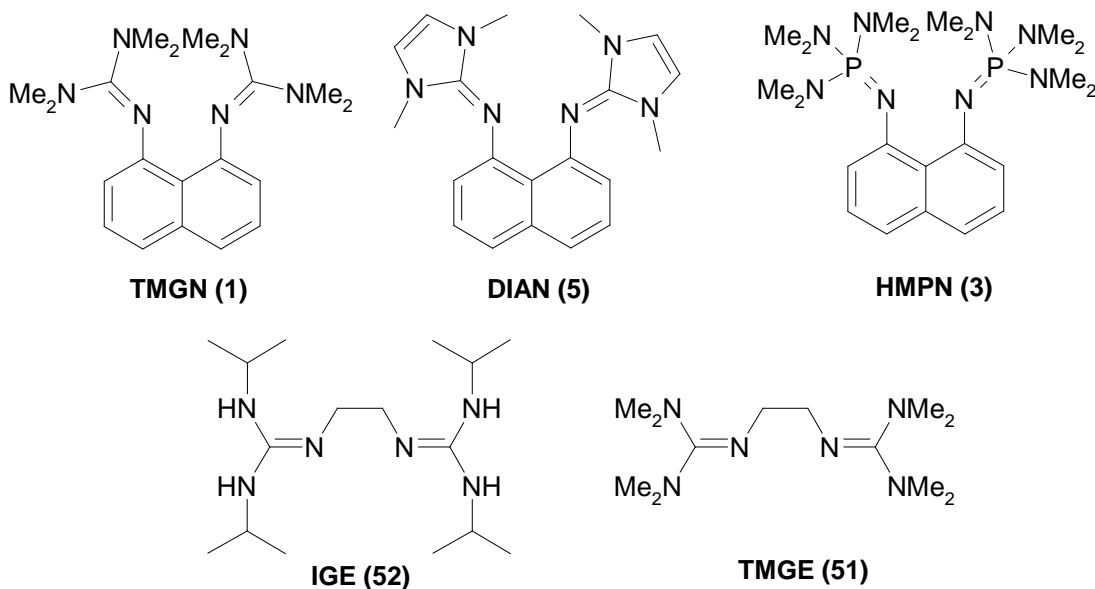


Figure 14: The reaction of amides with iodobenzene according to *Buchwald-Hartwig* using new guanidine ligands.

It was shown that guanidine-copper(I) complexes can catalyze such an amidation reaction of aryl halides. Guanidine ligands shows a lower activity compared to diamine ligands such as *N, N'*-dimethylethylenediamine. The highest activity of the tested guanidine ligands shows **IGE (52)**.

Another potential application is the in this study for the first time observed protolysis of molecular hydrogen with the guanidine proton sponges 1,8-bis-(dimethylethylenguanidino)-naphthalenn (**DMEGN**) and **TMGN** in the presence of tris(pentafluorophenyl)borane **BCF**.

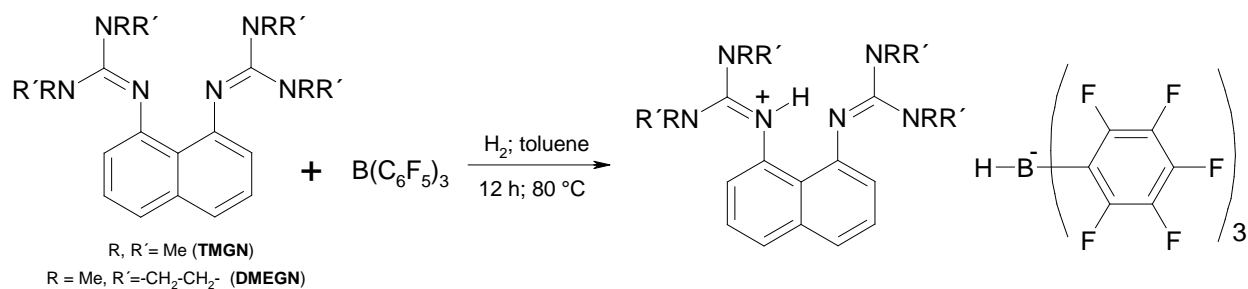


Figure 15: The reaction of TMGN and DMEGN respectively, with BCF in the presence of molecular hydrogen.

The salts [TMGN-H][H-BCF] (**56**) und [DMEGN-H][H-BCF] (**58**) were isolated and completely characterized.

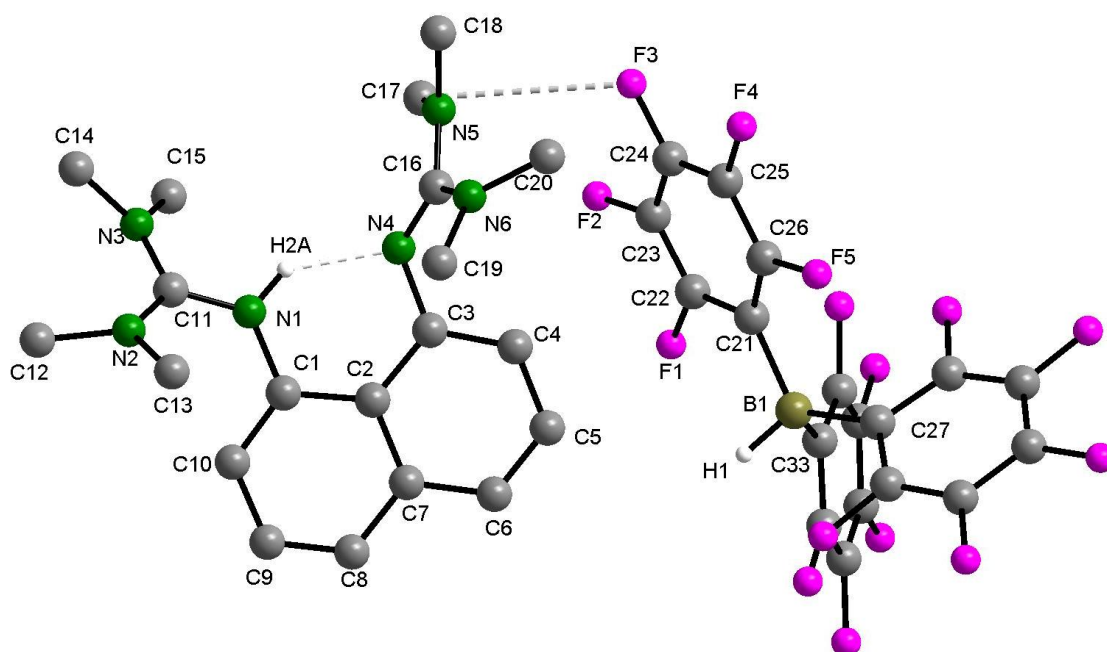


Figure 16: Molecular structure of [TMGN-H][H-BCF].

It is interesting to note that the less basic “classical” proton sponge **DMAN** do not react under the same conditions with molecular hydrogen. Other proton sponges like **HMPN** and **DIAN** are stronger bases than **TMGN** and **DMEGN**. They react nonselectively with **BCF** even in the absence of molecular hydrogen.

This work expanded the class of proton sponges by the two new representatives **APAN** and **DIAN**. The third “proton sponge” (*S,S*)-**MPSIN** based on a sulfoximine. It turned out to be slightly alkaline. The heterolytic splitting of molecular hydrogen by proton sponges opens interesting perspectives for future work.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeitsvorgänge wurden, sofern dabei luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen eingesetzt oder erhalten werden sollten, mittels Schlenkrohrtechnik unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Reinheitsgrad 4.8, Trocknung mit P₄O₁₀-Granulat) in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum (~10⁻² mbar) abgekühlten Glasapparaturen durchgeführt.

Die Einwaage sowie längerfristige Lagerung und Probenvorbereitung für die Analytik von luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen erfolgten in einer Glovebox des Typs MB 150 BG-I oder Lab Master 130 (FA. BRAUN).

Die Lösungsmittel wurden nach allgemein gebräuchlichen^[162] Methoden unter Schutzgasatmosphäre destillativ gereinigt und über Adsorptionssäulen mit einer Befüllung aus Alox / Molsieb 3Å / Cu-Katalysator absolutiert.

Eingesetzte Edukte und Reagenzien wurden – sofern kommerziell erhältlich – von den Firmen SIGMA-ALDRICH, ACROS, FLUKA oder MERCK erworben und zumeist ohne weitere Aufreinigung eingesetzt^[162]

Säulenchromatographische Aufreinigungen erfolgten an Kieselgel 60 (0.04 – 0.063 mm) (FA. MERCK) überwiegend als Flash-Chromatographie. Entsprechend wurden für Dünnschichtchromatographie (DC) Aluminium-DC-Fertigplatten mit einer Kieselgel 60 F254-Beschichtung (FA. MERCK) verwendet. Dabei erfolgte die Detektion über Fluoreszenzanregung mit einer UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm).

Spektroskopische und Analytische Methoden

Die Elementarzusammensetzung (C, H, N) wurde durch die zentrale Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg mit einem Gerät des Typs *Elementar Vario EL* (FA. ELEMENTAR) durch Verbrennungsanalyse bestimmt.

Die Aufnahme von Kernresonanzspektren erfolgte an folgenden Geräten:

Bruker ARX200	¹ H (200.13 MHz)	¹³ C (50.33 MHz)	¹⁹ F (188.30 MHz)	³¹ P (81.00 MHz)
Bruker ARX300	¹ H (300.13 MHz)	¹³ C (75.48 MHz)	¹⁹ F (282.40 MHz)	³¹ P (121.50 MHz)
Bruker AMX300	¹ H (300.13 MHz)	¹³ C (75.48 MHz)	---	---
Bruker DRX400	¹ H (399.95 MHz)	¹⁹ F (376.33 MHz)	³¹ P (161.90 MHz)	¹¹ B (128.32 MHz)
Bruker DRX500	¹ H (500.10 MHz)	¹³ C (125.80 MHz)	---	---

Alle angeführten Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Angaben der chemischen Verschiebung beziehen sich auf die δ -Skala.

Als Referenzsignale wurden soweit möglich die Lösungsmittelsignale der deuterierten Lösungsmittel verwendet^[163].

¹H-NMR:

CDCl₃: 7.26 ppm, CD₃CN: 1.93 ppm, C₆D₆: 7.15 ppm, CD₂Cl₂: 5.32 ppm, C₆D₅Br: 7.47 ppm.

¹³C-NMR:

CDCl₃: 77.00 ppm, CD₃CN: 1.30 ppm, C₆D₆: 128.00 ppm, CD₂Cl₂: 54.00 ppm, C₆D₅Br: 122.51 ppm.

Die Multiplizitäten der Signale werden durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sep = Septett, m = Multipllett, br = breites Signal.

Bei NMR-Experimenten an anderen Kernen (¹⁹F, ³¹P und ¹¹B) werden entsprechende externe Standards verwendet: ¹⁹F: CFC₃ (0 ppm); ³¹P: 85% H₃PO₄-Lösung (0 ppm); ¹¹B: BF₄·Et₂O (0 ppm). Alle nicht ¹H-NMR-Spektren wurden Breitband-¹H-entkoppelt aufgenommen.

Massenspektren wurden durch die zentrale Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Elektronenstoß-Ionisationsspektren (EI) wurden an einem Varian MAT CH7 oder einem Varian MAT95 (FA. FINNIGAN) gemessen. Elektrospray-Ionisationsspektren (ESI) und Atmospheric-Pressure-Chemical-Ionisation (APCI) wurden an einem LTQ-FT oder einem QStarPulsar i (FA. FINNIGAN) durchgeführt.

Die angegebenen Werte der Ionenmassen der detektierten Fragmente werden in m/z angegeben. Es werden neben dem Molekülionen-Signal - sofern möglich - auch die sich aus der Isotopenverteilung des jeweiligen Fragments erhaltenen Muster angegeben.

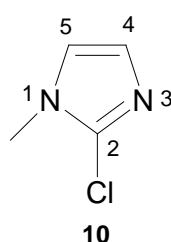
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: *N,N',N'',N'''*-Tetramethylchlorchlorformamidinium chlorid,^[15] *N,N'*-Dimethylethylenchlorformamidinium chlorid^[17] und *P*-Brom-tris-(dimethylamino)phosphonium bromid^[23], Darstellung von (*S*)-*S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximin.^[83]

4.1 Darstellung neuer Protonenschwämme

4.1.1 Darstellung von 2-Chloro-1-methylimidazol^[62a, b]

Es wurde 1-Methylimidazol (8.0 mL, 100 mmol, 1.00 eq.) in THF (50 mL) vorgelegt und mittels Aceton/Trockeneis auf -70 °C gekühlt. Anschließend wurde *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 80 mL, 130 mmol, 1.30 eq.) langsam zu dieser Reaktionslösung zugetropft. Nach der Zugabe wurde die gelbe Reaktionslösung ca. 15 min bei -70 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf -40 °C eingestellt. Bei dieser Temperatur wurde in trockenem THF (50 mL) gelöstes CCl₄ (9.7 mL, 100 mmol, 1.00 eq.) zu der gelben Reaktionslösung langsam zugetropft. Dabei trat eine exotherme Reaktion unter Braunfärbung der Reaktionslösung ein. Anschließend wurde die dunkle Reaktionslösung 15 min bei -40 °C gerührt, auf RT gebracht und mit ges. NH₄Cl-Lösung (50 mL) gequenchet. Die Mischung wurde mit Et₂O (6x100 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene dunkelbraune Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60 (Merck), d_s = 5 cm, h_s = 50 cm, MTBE). Man erhielt zwei Fraktionen mit R_f-Werten von 0.8 bzw. 0.4. Nach der Säulenchromatographie wurden die jeweiligen Fraktionen zuerst am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Mit der zweiten Fraktion wurde das Zielmolekül 2-Chloro-1-methylimidazol als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 3.3 g (28 mmol, 28%).

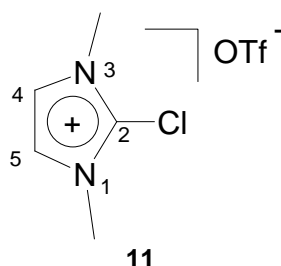


[C₄H₅N₂Cl] (116.55 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.95 (d, ³J_{H-H} = 1.4 Hz, 1H, H₄), 6.90 (d, ³J_{H-H} = 1.4 Hz, 1H, H₅), 3.65 (s, 3H, -CH₃) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 132.5 und 128.1 (C_{4,5}), 123.7 (C₂), 33.8 (-CH₃) ppm. EI-MS (70 eV): m/z (%) = 116 [M⁺³⁵Cl, 100%], 118 [M⁺³⁷Cl, 24.5%]. Elementaranalyse (C, H, N): Berechnet C 41.37%, H 4.34%, N 24.14%. Gefunden C 40.93%, H 4.28%, N 23.46%.

4.1.2 Darstellung von 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumtriflat

In Toluol (30 mL) wurden 1.183 g 2-Chloro-1-methylimidazol (10.2 mmol, 1.00 eq.) vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und mit 1.7 mL Methyltrifluormethansulfonat (15.0 mmol, 1.50 eq.) versetzt. Sofort bildete sich ein gelber Feststoff. Anschließend wurde die Suspension 1 h bei RT gerührt, der Feststoff von der Lösung getrennt, mit Et₂O (3x20 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als beigefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 2.8 g (10 mmol, 98%).



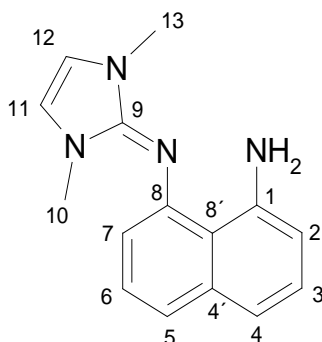
[C₅H₈N₂Cl] [CF₃SO₃] (280.65 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 3.76 (s, 6H, -CH₃), 7.43 (s, 2H, H_{4,5}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ = 36.6 (-CH₃), 124.5 (C₅, C₄) ppm (δ(C-Cl) wurde nicht beobachtet). ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN): δ = -80 ppm. ESI-MS (MeCN): m/z (%) = 131 [M⁺-³⁵Cl], 133 [M⁺-³⁷Cl]. Elementaranalyse (C, H, N): Berechnet C 25.68%, H 2.87%, N 9.87%. Gefunden C 25.65%, H 3.63%, N 9.78%.

4.1.3 1:1-Kupplung von 1,8-Diaminonaphthalin und 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumtriflat

In THF (30 mL) wurde 1,8-Diaminonaphthalin (81 mg, 0.51 mmol, 1.00 eq.) gelöst und mit einem Aceton/Trockeneisbad auf -70 °C gekühlt. Zu dieser klaren Lösung wurde *n*-BuLi (0.70 mL, 1.6 M in Hexan, 1.1 mmol, 2.20 eq.) gegeben, wodurch sich die Reaktionslösung gelb färbte. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf RT gebracht, dann auf -40 °C gekühlt und mit 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumtriflat **11** (300 mg, 1.1 mmol, 2.10 eq.) in Acetonitril (20 mL) tropfenweise versetzt. Durch die Zugabe des Triflats verfärbte sich die Reaktionslösung rot. Es wurde auf RT gebracht, mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und die Lösung eingengt. Der ölige Rückstand wurde mit Hexan behandelt, der hexanlösliche Teil vom unlöslichen getrennt, das Filtrat im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt und anschließend mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht.

Der in Hexan unlösliche Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und massenspektrometrisch untersucht.



[C₁₅H₁₆N₄] (252.32g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ (hexanlöslicher Anteil) = 7.07-6.91 (m, 3H, Aryl-H), 6.82 (d, 1H, Aryl-H), 6.63 (br. s, 2H; -NH₂), 6.45 (br. s, 2H, Vinyl-H), 6.30 (d, 1H, Aryl-H), 6.18 (d, 1H, Aryl-H), 3.11 (s, 6H, -CH₃) ppm. EI-MS (hexanlöslicher Anteil): m/z (%) = 252 [M⁺, 77%], 118 [M⁺, 100%].

EI-MS (hexanunlöslicher Anteil): m/z (%) = 346 [M⁺(DIAN), 2%]; 252 [M⁺, 100%], 118 [M⁺, 80%].

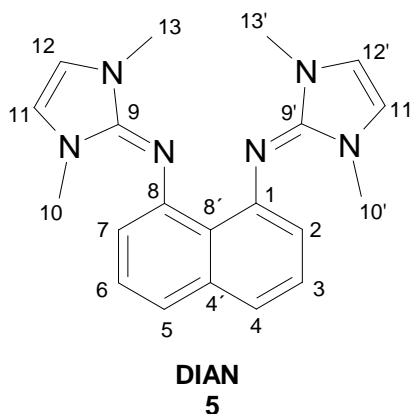
Bei diesem Ansatz wurde zum ersten Mal das Zielmolekül **DIAN** gefunden. Aus den Spektren geht hervor, dass ein Mischprodukt aus **DIAN** und monosubstituiertem Aminonaphthalin entstanden ist, wobei die monosubstituierte Komponente überwiegt.

4.1.4 Darstellung von 1,8-Bis(1,3-dimethyl-1,3-imidazol-2-ylidenamino)naphthalin DIAN

In Chlorbenzol (20 mL) wurden 56 mg 1,8-Diaminonaphthalin (0.35 mmol, 1.00 eq.) und 190 mg 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumtriflat (0.68 mmol, 1.90 eq.) suspendiert. Zu dieser beigefarbenen Suspension wurden 150 mg absolutes NEt₃ (1.48 mmol, 4.20 eq.) gegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung 5 d bei 120 °C in einem Schlenkrohr mit Teflonspindelschraubverschluss gerührt. Anschließend wurde die klare orangefarbene Reaktionslösung in eine Lösung von 260 mg Na[N(SiMe₃)₂] (1.4 mmol, 4.00 eq.) in Toluol (20 mL) gegeben und einen weiteren Tag bei RT gerührt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildete. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und der Filterkuchen wurde mit trockenem Toluol (3x10 mL) gründlich gewaschen. Das Filtrat wurde komplett abgedampft, der

Rückstand mit heißem Hexan aufgenommen und über Celite heiß filtriert. Das klare leicht gelbe Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum bei 40 °C getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, der aus Hexan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 51 mg (0.147 mmol, 42 %).



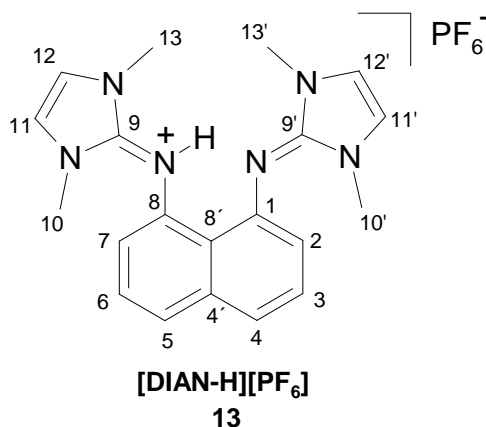
[C₂₀H₂₂N₆](346.43 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 7.17 (m, 4H, H_{7,2,5,4}), 6.53 (dd, ³J_{H-H} = 7.0 Hz; ³J_{H-H} = 5.7 Hz, 2H, H_{6,5}), 6.09 (s, 4H, H_{11,12,11',12'}), 2.79 (s, 12H, -CH₃) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN):** δ = 150.7 (C_{1,8}), 137.4, 126.4, 120.2, 119.0 (C_{7,6,5,4,4',3,2,8'}), 113.8 (C_{11,11',12,12'}), 33.3 (-CH₃) ppm (δ (CN₃) wurde nicht beobachtet). **EI-MS (70eV):** m/z (%) = 346 [M⁺, 100%]. **Elementaranalyse (C, H, N):** Berechnet C 69.34%, H 6.40%, N 24.26%. Gefunden C 69.90%, H 6.50%, N 24.04%.

4.1.5 Protonierung von DIAN mit NH₄PF₆

In Acetonitril wurden 61.679 mg DIAN (0.178 mmol, 1.00 eq.) und 29.066 mg Ammoniumhexafluorophosphat (0.178 mmol, 1.00 eq.) gelöst und 1 h auf 50 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung komplett abgedampft. Das isolierte Produkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Ausbeute: 87 mg (0.176 mmol, 100%).



[C₂₀H₂₃N₆][PF₆] (492.41 g/mol)

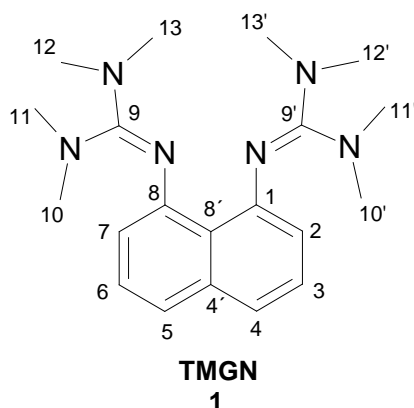
¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN, 230 K): δ = 14.63 (br. s, 1H, -NH), 7.13 (m, 4H, H_{7,2,5,4}), 6.92 (s, 4H, H_{11,12,11',12'}), 6.17 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H, H_{6,5}), 3.38 (s, 12H, -CH₃) ppm.

4.1.6 Experimentelle Bestimmung des pK_{BH}⁺-Wertes von DIAN

Alle Experimente wurden in Teflonventil-NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Proben wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre vorbereitet. Zum Abwiegen der Substanzen wurde eine Mikrowaage benutzt. Als deuteriertes Lösungsmittel wurde Acetonitril-*d*₃ verwendet und als Vergleichsbasis wurde **TMGN** (pK_{BH}⁺(MeCN) = 25.1)^[15] eingesetzt.

4.1.6.1 ¹H-NMR-spektroskopische Daten von TMGN und [TMGN-H][PF₆]^[15]

TMGN:



[C₂₀H₂₃N₆][PF₆] (354.50 g/mol)

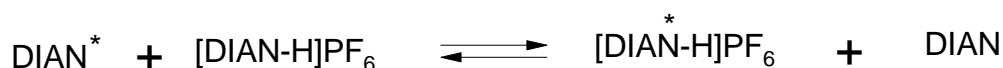
¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.19 (d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 2H, H_{2,7}), 7.13 (dd, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, H_{3,6}), 6.23 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, H_{4,5}), 2.65 (s, 24H, -CH₃) ppm.

[TMGN-H][PF₆]:

[C₂₀H₂₃N₆][PF₆] (500.47 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 14.28 (br.s, 1H, NH), 7.40 (d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 2H, H_{2,7}), 7.34 (dd, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H, H_{3,6}), 6.49 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, H_{4,5}), 2.87 (s, 24H, -CH₃) ppm.

4.1.6.2 Protonenselbstaustausch-Reaktion



In CD₃CN wurden 2.210 mg DIAN (6.379 μmol, 1.00 eq.) und 3.302 mg [DIAN-H][PF₆] (6.705 μmol, 1.05 eq.) gelöst und NMR-spektroskopisch (500 MHz) bei 230 K gemessen.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN, 230 K): δ = 14.66 (br. s, 1H, NH), 7.12 (m, 4H, H_{Naph.} von DIAN und DIAN-H⁺), 6.92 (s, 4H, H_{11,12,11',12'} von DIAN-H⁺), 6.51 (s, 2H, H_{Naph.} von DIAN), 6.17 (m, 2H, H_{Naph.} von DIAN-H⁺), 6.10 (s, 4H, H_{11,12,11',12} von DIAN), 3.37 (s, 12H, -CH₃ von DIAN-H⁺), 2.70 (s, 12H, -CH₃ von DIAN) ppm.

4.1.6.3 Für die pK_{BH}⁺-Wert-Bestimmung von DIAN, Vierkomponenten-Protolysegleichgewichtsreaktion zwischen DIAN, [DIAN-H][PF₆], TMGN, [TMGN-H][PF₆]



Bei diesem Ansatz wurde ein vier-Komponenten-System in Acetonitril-*d*₃ verwendet.

[TMGN-H ⁺]	: 4.260 mg (8.51 μmol)
TMGN	: 3.011 mg (8.49 μmol)
[DIAN-H ⁺]	: 4.063 mg (8.25 μmol)
DIAN	: 2.922 mg (8.43 μmol)

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN, 230 K): δ= 14.66 (s, 1H, -NH von DIAN-H⁺), 13.96 (br. s, -NH von TMGN), 7.37-7.29 (m, 4H, H_{Naph.} von TMGN-H⁺), 7.18-7.10 (m, 4H, H_{Naph.} von DIAN, DIAN-H⁺ und TMGN), 6.92 (s, 4H, H_{11,12,11',12'} von DIAN-H⁺), 6.52 (br. s, 2H, H_{Naph.t} von DIAN), 6.42 (br. s, 2H, H_{Naph.} von TMGN-H⁺), 6.21 (br. d, 2H, H_{Naph.} von TMGN), 6.16 (br. d, 2H, H_{Naph.} von DIAN-H⁺), 6.09 (br. s, 4H, H_{11,12,11',12'} von DIAN), 3.36 (s, 12H, -CH₃ von DIAN-H⁺), 3.08-2.85 (br. s, 18H, -CH₃ von TMGN-H⁺), 2.71 (br. s, 12H, -CH₃ von TMGN und DIAN), 2.45 (br. s, 12H, -CH₃ von TMGN), 2.45-2.32 (br. s, 6H, -CH₃ von TMGN-H⁺) ppm.

Die Berechnung des pK_{BH⁺}-Wertes von DIAN

Das Massenwirkungsgesetz des Säure-Base-Gleichgewichts lautet hierfür:

$$K = \frac{[DIAN] \cdot [TMGN - H^+]}{[DIAN - H^+] \cdot [TMGN]} \quad (1a)$$

Aufgrund des konstanten Volumens V können in Gleichung (1a) die Konzentrationen der Komponenten durch die Molmengen n ersetzt werden.

$$K = \frac{n_{[DIAN]} \cdot n_{[TMGN-H^+]}}{n_{[DIAN-H^+]} \cdot n_{[TMGN]}} \quad \text{mit } [C] = \frac{n}{V} \text{ und } V = \text{Konst.} \quad (2a)$$

Nach dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts wurden x mol von DIAN-H⁺ in DIAN umgewandelt. Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich demnach:

$$K = \frac{(n_{[DIAN]} + x)(n_{[TMGN-H^+]} + x)}{(n_{[DIAN-H^+]} - x)(n_{[TMGN]} - x)} \quad (3a)$$

Der x-Wert kann folgendermaßen durch Integration I der Signale des DIAN-H⁺ und des TMGN-H⁺ im NMR-Spektrum ermittelt werden:

$$\frac{I_{TMGN-H^+}}{I_{DIAN-H^+}} = \frac{[TMGN - H^+]}{[DIAN - H^+]} = \frac{n_{TMGN-H^+} + x}{n_{DIAN-H^+} - x} \Rightarrow x = \frac{I_{TMGN-H^+} \cdot n_{DIAN-H^+} - I_{DIAN-H^+} \cdot n_{TMGN-H^+}}{I_{DIAN-H^+} + I_{TMGN-H^+}}$$

In dieser Gleichung setzt man die Stoffmengen der Komponenten (s. **Tabelle 2.8**) und die Intensitäten der herangezogenen Peaks aus Abbildung 2.31 ein.

$$x = \frac{2.5 \cdot 8.25 - 10.61 \cdot 8.51}{10.61 + 2.5} \approx -5.3 \mu\text{mol}$$

Einsetzen des x-Wertes in Gleichung 3a ergibt für die Gleichgewichtskonstante K:

$$K = \frac{(8.43 - 5.3) \cdot (8.51 - 5.3)}{(8.25 + 5.3) \cdot (8.49 + 5.3)} = 0.053 \Rightarrow \lg(0.053) \approx -1.3$$

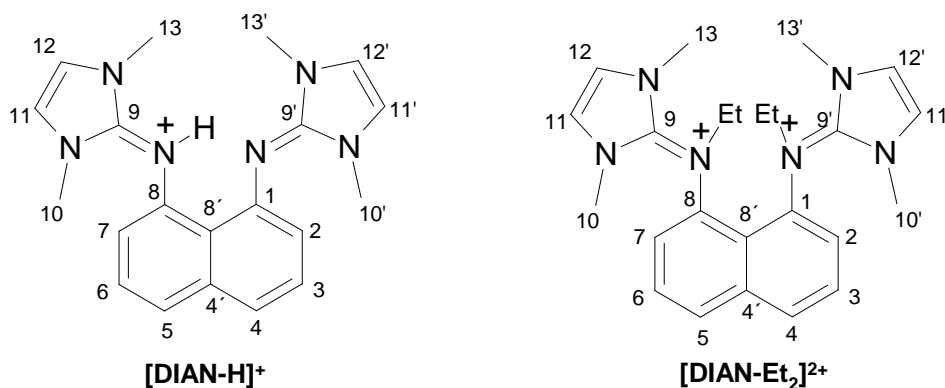
$$pK_{BH^+}(\text{DIAN}) \text{ in MeCN} = pK_{BH^+}(\text{TMGN}) \text{ in MeCN} - \log K = 25.05 - (-1.3) = 26.4$$

4.1.7 Hydrolyse-Experimente mit DIAN

In einem Teflonventil-NMR-Röhrchen wurden 3.056 mg DIAN ($8.82 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1.00 eq.) in 0.6 mL Acetonitril- d_3 gelöst. Anschließend wurden zu dieser Lösung bei RT 160 μ L H_2O (8.88 mmol, 1000 eq.) zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde 30 min mit Ultraschall behandelt und NMR-spektroskopisch (400 MHz) gemessen (s. Kapitel 2.1.9).

4.1.8 Nukleophilie von DIAN

In einem Teflonventil-NMR-Röhrchen wurde 9.812 mg DIAN (0.028 mmol, 1.00 eq.) in 0.6 mL Acetonitril- d_3 gelöst. Anschließend wurde zu dieser Lösung 6.4 μ L Ethyliodid (12.36 mg, 0.079 mmol, 2.80 eq.) gegeben. Die Probe wurde insgesamt 9 h bei 60 $^{\circ}C$ behandelt und NMR-spektroskopisch (400 MHz) gemessen.



¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 230 K): δ = 14.56 (br. s, 1H, NH), 7.70 (d, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, 2H, H_{Naph.} von DIAN-Et₂⁺), 7.33 (t, 2H, $^3J_{H-H} = 7.3$ Hz, H_{Naph.} von DIAN-Et₂⁺), 7.24-7.13 (br. m, 6H, H_{Naph.} von DIAN-H⁺ und DIAN-Et₂⁺), 6.81 (s, 4H, H_{11, 12, 11', 12'} von DIAN-H⁺), 6.53 (s, 4H, H_{11, 12, 11', 12} von DIAN-Et₂⁺), 6.28 (br. d, $^3J_{H-H} = 6.3$ Hz, 2H, H_{Naph.} DIAN-H⁺), 3.97 (q, $^3J_{H-H} = 7.2$ Hz, -CH₂ von DIAN-Et₂⁺), 3.34 (s, 12H, H_{10, 13, 10', 13'} von DIAN-H⁺), 3.05 (s, 12H, H_{10', 13, 10', 13'} von DIAN-Et₂⁺), 1.15 (t, $^3J_{H-H} = 7.1$ Hz, 6H, -CH₃ von DIAN-Et₂⁺) ppm.

4.2 Darstellung von 1,8-Bis((S)-S-methyl-S-phenylsulfoximin)naphthalin, (S,S)-MPSIN

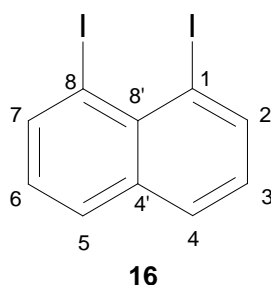
4.2.1 1,8-Diiodonaphthalin 16^[82]

Reinigung von 1,8-Bisdiaminonaphthalin

In einen 250 mL Zweihalskolben mit Stickstoffansatz wurden 30 g 1,8-Diaminonaphthalin und 5 g Zinkpulver vorgelegt und unter Feststoffdestillation (185 °C/5 mbar) gereinigt.

In einem Becherglas wurde 8.3 g 1,8-Diaminonaphthalin (0.05 mol, 1.00 eq.) in 100 mL 6.9 M H₂SO₄-Lösung gelöst. Die weiße Suspension wurde auf -10 °C gekühlt und zu dieser weißen Suspension langsam eine Lösung aus 10.8 g NaNO₂ (0.16 mmol, 3.20 eq.) in 20 mL Wasser getropft. Anschließend wurde dazu eine Lösung aus 29.7 g KI (0.18 mmol, 3.60 eq.) in 50 mL Wasser langsam zugetropft. Danach wurde die braune Reaktionsmischung 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und unter ständigem Rühren wurde die Reaktionsmischung mit konzentrierter NaOH-Lösung basisch gemacht. Dadurch fiel ein beige farbener Feststoff aus. Der Rückstand wurde abfiltriert und dreimal mit je 100 mL Et₂O extrahiert. Die organische Phase wurde über trockenem Na₂SO₄ gerührt, getrennt und eingengt. Der beige Feststoff blieb als Produkt zurück.

Ausbeute: 2.901 g (7.64 mmol, 31%)



[C₁₀H₆I₂] (379.97 g/mol)

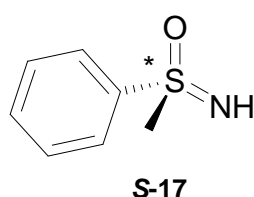
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) : δ = 8.31 (d, ³J_{H-H} = 7.37 Hz, 2H, H_{aromat}), 7.73 (d, ³J_{H-H} = 8.31 Hz, 2H, H_{aromat}), 6.96 (dd, ³J_{H-H} = 7.37 Hz; ³J_{H-H} = 7.37 Hz, 2H, H_{aromat}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆) : δ = 136.9, 136.0, 126.5, 125.3, 119.4, 117.4 (C_{aromat}) ppm.

4.2.2 (S)-S-Methyl-S-phenylsulfoximin 17^[83]

In einem 500 mL Schlenkkolben wurde 4.8 g NaN₃ (73.7 mmol, 1.10 eq.) und 9.4 g Methylphenylsulfoxide (67 mmol, 1.00 eq.) in 80 mL CHCl₃ gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und langsam zum Reaktionsgemisch 17.5 mL konzentrierte H₂SO₄

zutropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 5 h bei 45 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0 °C wurde mit 150 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan dreimal extrahiert und die vereinigte organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Dann wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingengt und mittels säulenchromatographisch (Laufmittel: AcOEt) gereinigt. Das Racemat wurde in zwei Enantiomere mit Hilfe der HPLC getrennt. (CHIRALCEL OJ. Eluent: Heptane/Isopropanol 90:10. Temperatur 18 °C. λ = 230 nm, Flussrate 1 mL/min. Retentionszeit: 24 min (R) und 30 min (S). Das Produkt war ein gelbes Oil.

Ausbeute: 8.1 g (52.2 mmol, 78%) *rac*-**S-Methyl-S-phenylsulfoximin**



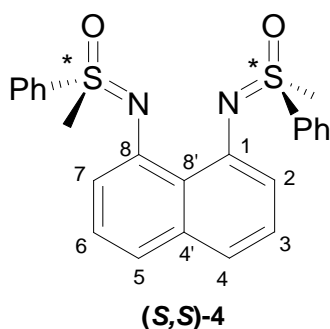
[C₇H₉NOS] (155.21 g/mol)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (d, ³J_{H-H} = 8 Hz, 2H, Phenyl), 7.60 (m, 3H, Phenyl), 3.10 (s, 3H, CH₃), 2.70 (br. s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 143.7, 133.5, 129.7, 128.0 (C_{aromat}), 46.5 (-CH₃) ppm.

4.2.3 Darstellung von 1,8-Bis((*S*)-*S*-methylphenylsulfoximin)naphthalin, MPSIN^[34, 75]

In einem Schlenkrohr wurden 195 mg 1,8-Diiodonaphthalin (0.51 mmol, 1.00 eq.), 319 mg (*S*)-*S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximine (2.06 mmol, 4.00 eq.), 1.34 g Cs₂CO₃ (4.10 mmol, 8.00 eq.) und 195 mg CuI (1.03 mmol, 2.00 eq.) in 1 mL entgastem, trockenem DMSO vorgelegt und bei 90 °C über Nacht unter Rühren erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt und die Reaktionslösung mit einer wässrigen Lösung von HCl (6M) neutralisiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (Silica, Pentan/Ethylacetat = 1/1) wurde das Produkt als grauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 198 mg (0.46 mmol, 90%)



[C₂₇H₂₂N₂S₂O₂] (434.87 g/mol)

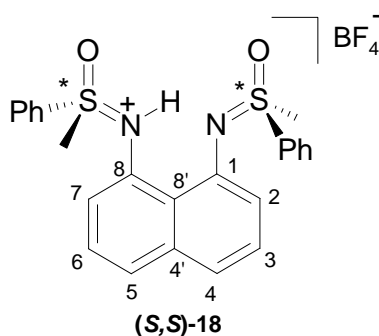
¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 8.19 (d, ³J_{H-H}=7.3 Hz, 4H, PhH_{meta}), 7.54-7.42 (br. m, 6H, PhH_{ortho, para}), 7.14 (m, 4H, H_{2,4,5,7}), 7.00 (pseu. t, ³J_{H-H}=7.7 Hz, ³J_{H-H}=7.8 Hz, 2H, H_{3,6}), 3.36 (s, 6H, S-CH₃) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN):** δ = 144.3 (S=C), 140.6 (SPhC_{meta}), 138.2 (Naph), 133.9 (PhC_{ortho}), 130.5, 130.2 (SPhC_{para}), 126.5 (NaphC_{meta}), 123.3 (NaphC_{ortho}), 120.3 (NaphC_{para}), 47.2 (S-CH₃) ppm.

4.2.4 Die Protonierungsreaktion von MPSIN mit HBF₄·Et₂O

Herstellung einer HBF₄-Lösung von 0.0373 mol/L in THF

In einem 100 mL Messkolben wurden 0.655 g 50%ige HBF₄·Et₂O-Lösung vorgelegt und mit absolutem THF aufgefüllt. Damit wurde eine HBF₄-Lösung in THF mit einer Konzentration von 0.0373 mol/L vorbereitet

In einem Schlenkrohr wurden 27.567 mg MPSIN (0.063 mmol, 1.00 eq.) in THF gelöst. Anschließend wurden zu dieser Lösung bei -78 °C 1.8 mL HBF₄-Lösung (c = 0.0373M in THF, 0.067 mmol, 1.10 eq.) zugetropft. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde auf RT gebracht. Der weiße Feststoff wurde filtriert und dreimal mit jeweils 5 mL absolutem THF gewaschen. Die Ausbeute war quantitativ. Aus Dichlormethan wurden bei -30 °C weiße nadelförmige Kristalle erhalten.



[C₂₇H₂₃N₂S₂O₂][BF₄] (522.38 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 16.17 (s, 1H, N-H), 8.04 (m, 4H, PhH_{meta}), 7.77 (m, 2H, NaphH_{aromat}), 7.64 (m, 4H, NaphH_{aromat}), 7.44 (d, 2H, PhH_{meta}), 7.17 (m, 2H, PhH_{para}), 7.05 (d, 2H, SPhH_{ortho}), 3.89 (s, 6H, S-CH₃) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN):** δ = 148.1 (S=C), 145.0, 142.2, 139.8, 136.9, 131.4, 130.2, 129.2, 127.3, 125.4, 121.9 (C_{aromat}), 44.6 (S-CH₃) ppm. **¹⁹F – NMR {¹H} (80 MHz, CD₃CN):** δ = -153.6 ppm. **ESI-MS (MeCN): m/z (%) = 435 [M⁺, 100%].**

4.2.5 Hydrolyse-Experiment von (S,S)-MPSIN

In einem Teflonventil-NMR-Röhrchen wurden 4.242 mg (S,S)-MPSIN (9.75·10⁻³ mmol, 1.00 eq.) in 0.6 mL Acetonitril-d₃ gelöst. Anschließend wurde zu dieser Lösung bei RT 160 μL H₂O (8.88 mmol, 911 eq.) zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde 30 min mit Ultraschall behandelt und NMR-spektroskopisch (400 MHz) gemessen (s. Kapitel 2.2.6).

4.2.6 Nukleophile Reaktion von (S,S)-MPSIN

In einem Teflonventil-NMR-Röhrchen wurde 12.667 mg (S,S)-MPSIN (0.029 mmol, 1.00 eq.) in 0.6 mL Acetonitril-d₃ gelöst. Anschließend wurde zu dieser Lösung 7.0 μL Ethyliodid (13.51 mg, 0.086 mmol, 2.96 eq.) gegeben. Die Probe wurde bei 60 °C behandelt und NMR-spektroskopisch (400 MHz) gemessen (s. Kapitel 2.2.6).

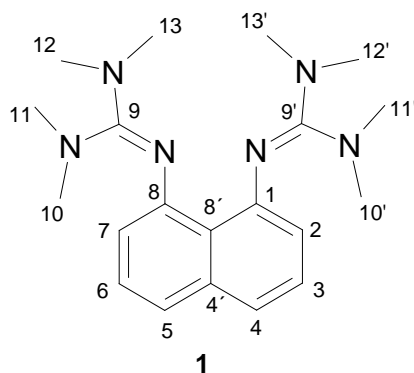
4.2.7 Selbstaustauschreaktion zwischen (S,S)-MPSIN und (S,S)-[MPSIN-H][BF₄]

In einem Teflonventil-NMR-Röhrchen wurde 2.452 mg (S,S)-[MPSIN-H][BF₄] (4.7 μmol, 1.00 eq.) und 2.093 mg (S,S)-MPSIN (4.8 μmol, 1.00 eq.) in 0.6 mL CD₂Cl₂ gelöst und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (400 MHz, 190 K bis 330 K) untersucht.

4.3 Darstellung von 1,8-Bis-(tetramethylguanidino)naphthalin, TMGN^[15]

Eine Lösung von 10.38 g N,N',N'',N'''-Tetramethylchlorchlorformamidinium chlorid^[15] (60.68 mol, 2.00 eq.) in 30 mL CH₃CN wurde bei 0 °C zu einer Lösung von 4.80 g 1,8-Diaminonaphthalin (30.34 mmol, 1.00 eq.) und 8.41 mL NEt₃ (6.14 g, 68.68 mmol, 2.00 eq.) in 50 mL CH₃CN gegeben. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf RT wurde das

Gemisch für weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich beige. Nach Abkühlen auf RT wurde eine Lösung von 2.43 g NaOH (60.68 mmol, 2.00 eq.) in 15 mL H₂O unter starkem Rühren zugegeben, um das entstandene HNet₃Cl zu deprotonieren. Es wurde für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand dreimal mit je 15 mL Et₂O gewaschen, um das nicht umgesetzte Amin zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand abermals im Hochvakuum getrocknet. Das als Bishydrochlorid vorliegende Produkt wurde durch die Zugabe von 50 mL 60%iger KOH-Lösung vollständig deprotoniert und dreimal mit je 50 mL CH₃CN extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende braune Feststoff wurde mit 100 mL warmen Hexans aufgenommen und nach Zugabe von Aktivkohle gerührt, um evtl. vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Die warme Lösung wurde über Celite filtriert. Das beige Produkt wurde aus Hexan kristallisiert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 9.03 g (25.5 mmol, 85%).



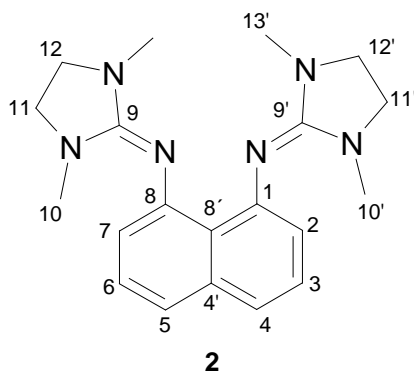
[C₂₀H₃₀N₆] (354.50 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.47 (d, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, 2H, H_{7,2}), 7.31 (dd, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, H_{6,3}), 6.54 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H, H_{5,4}), 2.56 (s, 24H, CH₃) ppm. **¹H-NMR (300.15 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.23-7.13 (m, 4H, H_{7,2,6,3}), 6.27 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 2H, H_{5,4}), 2.66 (s, 24H, CH₃) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 155.3 (C=N), 150.7, 137.4, 126.1, 123.4, 120.1, 116.1 (C_{aromat}), 39.9 (CH₃) ppm. **Elementaranalyse (C, H, N):** Berechnet C 67.76%, H 8.53%, N 23.71%; Gefunden: C 67.89%, H 8.67%, N 23.76%.

4.4 Darstellung von 1,8-Bis-(dimethylethylengunidino)naphthalin, DMEGN^[17]

In einem 250 mL Zweihalskolben wurden 2.39 g 1,8-Diaminonaphthalin (15.1 mmol, 1.00 eq.) und 5.07 g *N,N'*-Dimethylethylenchlorformamidinium chlorid (30 mmol, 2.00 eq.) in 75 mL Acetonitril gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 4.20 mL Triethylamin (3.10 g, 30.6 mmol, 2.00 eq.) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h im Rückfluss erhitzt. Danach wurde dazu 30 mL 50%ige KOH-Lösung gegeben. Die organische Phase wurde von wässriger Phase getrennt und die wässrige Phase wurde mit Acetonitril extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden an der HV-Anlage eingengt und mit heißem Hexan:Benzol (1:1) aufgenommen und über Aktivkohle filtriert. Das Filtrat wurde eingengt. Das Produkt (**DMEGN**) ist ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 4.1 g (11.7 mmol, 77%).



[C₂₀H₂₆N₆] (351.50 g/mol)

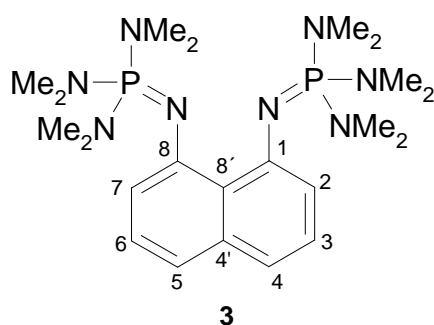
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.23 (d, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, 2H, H_{7,2}), 7.16 (dd, ³J_{H-H} = 7.2 Hz; ³J_{H-H} = 7.1 Hz, 2H, H_{6,3}), 6.56 (d, ³J_{H-H} = 7.17 Hz, 2H, H_{4,5}), 3.21 (s, 8H, H_{11,12,11',12'}), 2.55 (s, 12H, -CH₃) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 151.3 (C=N), 149.4, 137.3, 126.0, 124.9, 120.6, 117.8 (C_{aromat}), 49.0 (C_{11,12,11',12'}), 39.9 (CH₃) ppm.

4.5 Darstellung von 1,8-Bis-(hexamethylaminophosphazenyl)naphthalin, HMPN^[23]

In 30 mL Chlorbenzol wurden 317 mg 1,8-Dimethylaminonaphthalin (2.00 mmol, 1.00 eq.) und 1.30 g Tris(dimethylamino)bromophosphoniumbromid^[23] (4.01 mmol, 2.00 eq.) suspendiert. Nach Zugabe von 1.11 mL NEt₃ (0.81 g, 8.02 mmol, 4.00 eq.) färbte sich die Lösung beige. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 d bei 80 °C gerührt und danach auf RT gekühlt. Zur Deprotonierung wurde zur Reaktionslösung eine Lösung von 1.54 g Na[N(SiMe₃)₂] (8.42 mmol, 4.20 eq.) in 20 mL Toluol langsam zugegeben und für weitere

12 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine mit Celite bestückte Glasfritte abgetrennt und die braune Lösung bis zur Trockene eingedampft. Der zurückgebliebene Feststoff wurde mit 40 mL heißem Hexan extrahiert und aus diesem auskristallisiert. Das Produkt fällt in Form blassgelber prismatischer Kristalle an.

Ausbeute: 365 mg (0.76 mmol, 38%).



[C₂₂H₄₂N₈P₂] (480.58 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.93 (dd, ³J_{H-H} = 7.7 Hz; ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, H_{6,3}), 6.79 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, H_{7,2}), 6.34 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, H_{5,4}) 2.70 (d, ³J_{H-P} = 9.25 Hz, 36H, CH₃) ppm. **³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 15.35 (P=N) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 150.8, 144.9, 139.1, 125.5, 116.1, 115.7 (C_{aromat}), 37.7 (d, ²J_{C-P} = 3.85 Hz, -CH₃) ppm. **¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):** δ = 7.46-7.36 (m, 4H, H_{aromat}), 6.70 (d, ³J_{H-H} = 7.24 Hz, 2H, H_{aromat}), 2.53 (d, ³J_{H-P} = 9.90 Hz, 36H, CH₃) ppm. **³¹P-NMR (81 MHz, C₆D₆):** δ = 28.35 (P=N) ppm. **Elementaranalyse (C, H, N):** Berechnet C 54.98%, H 8.81%, N 23.32%; Gefunden: C 53.91%, H 9.13%, N 21.59%.

4.6 Beschreibung der Versuche zur Darstellung neuer Iminophosphoran-Protonenschwämme

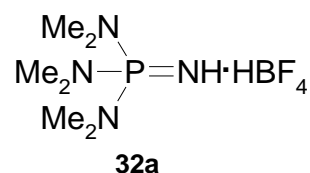
4.6.1 Darstellung von P₁-Base

4.6.1.1 Darstellung von Amino-tris-(dimethylamino)phosphonium tetrafluoroborat^[22c]

Es wurden 21.55 g PCl₅ (105 mmol, 1.00 eq.) in trockenem CH₂Cl₂ (200 mL) vorgelegt und mittels Aceton/Trockeneis auf -30 °C gekühlt. Es wurde 40 min Me₂NH über die Suspension geleitet. Dann wurde die Reaktionssuspension auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Es entstand eine gelbliche Suspension. Diese Suspension wurde bei -20 °C 1 h lang mit NH₃

gesättigt. Dabei fiel NH_4Cl aus, danach wurde bei RT 4 h NH_3 über die Lösung geleitet. Nach Abstellen des NH_3 -Stroms ließ man über Nacht rühren. Das NH_4Cl wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde mit MeOAc (50 mL) gewaschen und in Wasser (75 mL) gelöst. Es wurden 12.30 g NaBF_4 (112 mmol, 1.10 eq) in Wasser gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Es wurde 3 h bei 0 °C gerührt und über Nacht bei 0 °C stengelassen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der weiße Rückstand wurde in siedendem Ameisensäureethylester (100 mL) gelöst und dabei an der HV-Anlage eingengt. Beim Abkühlen bildeten sich die ersten kleinen Kristalle. Über Nacht wird im Kühlschrank auskristallisiert.

Ausbeute: 2.08 g (7.82 mmol, 78 %).



[C₆H₂₀N₄PBF₄] (266.03 g/mol)

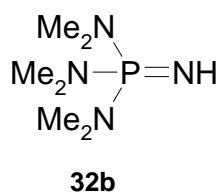
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.24$ (br. d, $^2J_{P-H} = 6$ Hz), 2.73 (d, $^3J_{P-H} = 10.2$ Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (188.25 MHz, CDCl₃): $\delta = 151.2$ ppm. **³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃):** $\delta = 42.0$ ppm.

4.6.1.2 Darstellung von Tris-(dimethylamino)iminophosphan^[22a]

Die erhaltenen Kristalle von **32a** (1.62 g, 7.05 mmol, 1.00 eq.) wurden in abs.MeOH (30 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung aus 381 mg NaOMe (7.05 mmol, 1.00 eq.) in 10 mL MeOH hinzugegeben. Es fiel dabei ein weißer Feststoff aus. Das entstandene NaBF_4 wurde abfiltriert und mit MeOH gespült. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es blieb ein klares Öl übrig.

Ausbeute: 1.51 g (8.47 mmol, 93 %).



[C₆H₁₉N₄P] (178.22 g/mol)

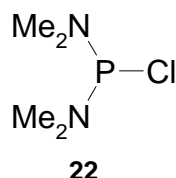
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.37-2.32 (m, 18H, (CH₃)₂N), 0.89 (br. s, 1H, NH) ppm.

³¹P-NMR (81.00 MHz, CDCl₃): δ = 42.26 ppm.

4.6.2 Darstellung von P₂-Elektrophil

4.6.2.1 Darstellung von Bis-(N,N'-dimethylamino)chlorophosphin^[86]

Es wurden 13.26 mL Tris(*N,N*-dimethylamino)phosphan (11.8 g, 72.3 mmol, 2.00 eq.) vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Unter ständigem Rühren wurden langsam 3.2 mL PCl₃ (5.03 g, 36.6 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und über Nacht bei RT gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung eingengt und umkondensiert. Die Ausbeute war quantitativ.



[C₄H₁₂N₂PCl] (126.57 g/mol)

³¹P -NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 159.2 ppm.

4.6.2.2 Darstellung von N-Trimethylsilyltrisdimethylaminophosphinimin^[87]

Zu 20 mL (17.96 g, 0.11 mol, 1.00 eq.) Tris-(dimethylamino)phosphan wurde in einem 250 mL Zweihalskolben mit einem Tropftrichter und Rückflusskühler bei 80-90 °C Ölbad-Temperatur 15 mL (13.02 g, 0.11 mol, 1.00 eq.) Trimethylsilylazid innerhalb von 3 h unter ständigem Rühren zugetropft. Die Reaktion setzte sofort unter N₂-Entwicklung ein. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Temperatur des Ölbad auf 110 °C erhöht. Anschließend wurde über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die klare leicht gelbe Reaktionslösung an der HV-Anlage eingengt (20 °C/0.6 mbar). Anschließend wurde der Rückstand mit einer 30 cm langen Vigreux-Kolonnen bei 0.1 mbar fraktioniert destilliert. Man erhielt vier Fraktionen. Der zweiten Fraktion (52-55 °C) entspricht das Produkt *N*-Trimethylsilyltrisdimethylamino-phosphinimin.

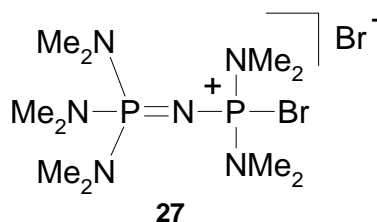
Ausbeute: 11.3 g (45.13 mmol, 41%).

[C₁₀H₃₀N₆P₂] (296.35 g/mol).

³¹P-NMR (81 MHz, C₆D₆): $\delta = 103.3$ (d, $^2J_{P-P} = 108.8$ Hz, -P(NMe₂)₂), 24.2 (d, $^2J_{P-P} = 108.8$ Hz, R=P(NMe₂)₃) ppm. **¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):** $\delta = 2.96$ (d, 12H, $^3J_{P-H} = 9.1$ Hz, NMe₂), 2.57 (d, $^3J_{P-H} = 9.8$ Hz, 18H, NMe₂) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):** $\delta = 37.7$ P(NMe₂)₂, 37.3 P(NMe₂)₃ ppm.

4.6.2.6 Darstellung von P₂-Elektrophil 27

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 2 g **26** (6.75 mmol, 1.00 eq.) vorgelegt und mit 30 mL Benzol versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 5 °C gekühlt und langsam zu dieser Lösung 0.4 mL Brom (1.25 g, 7.81 mmol, 1.16 eq.) zugetropft. Die klare Lösung wurde trüb und orange. Anschließend wurde diese Reaktionslösung eingengt und dreimal mit Diethylether gewaschen. Es blieb ein orangener Feststoff übrig. Die Reaktion verlief quantitativ.



[C₁₀H₃₀N₆P₂Br₂] (456.14 g/mol)

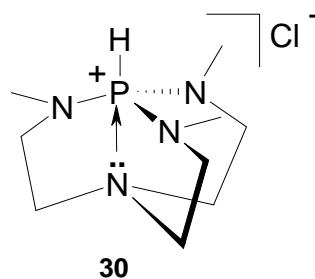
³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN): $\delta = 24.26$ (d, $^2J_{P-P} = 54.7$ Hz, P(NMe₂)₃), 7.78 (d, $^2J_{P-P} = 54.7$ Hz, Br-P(NMe₂)₂) ppm. **¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN):** $\delta = 2.72$ (d, 12H, $^3J_{P-H} = 14.5$ Hz, NMe₂), 2.66 (d, $^3J_{P-H} = 10.5$ Hz, 18H, NMe₂) ppm **¹³C-NMR (75.48 MHz, CD₃CN):** $\delta = 37.88$ (d, $^2J_{P-C} = 4.4$ Hz, P(NMe₂)₂), 37.24 (d, $^2J_{P-C} = 4.95$ Hz, P(NMe₂)₃) ppm. **ESI-MS (MeCN): m/z (%) = 375 [M⁺Br, 100%], 376 [M⁺Br, 16%], 377 [M⁺Br, 97%], 378 [M⁺Br, 14%]. **Elementaranalyse (C, H, N):** Berchnet C 26.33 %, H 6.63%, N 18.42%. Gefunden C 23.99%, H 5.42%, N 16.75%.**

4.6.3 Darstellung von Azaphosphatran

4.6.3.1 Darstellung von Azaphosphatranium chlorid^[57b]

In 20 mL Dichlormethan wurden 1.67 g $(\text{MeNHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{\text{[90]}}$ (8.87 mmol, 1.00 eq.) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung aus 1.12 g $\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$ (8.87 mmol, 1.00 eq.), 2.1 mL Et_3N (1.5 g, 14.8 mmol, 1.60 eq.) und 20 mL Dichlormethan langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 1 h bei RT gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung eingengt. Es blieb ein weißer Feststoff übrig. Dieser wurde aus Hexan:Dichlormethan (1:1) bei 5 °C umkristallisiert. Es fiel ein farbloser Feststoff aus. Das Produkt wurde an der HV-Anlage getrocknet und isoliert.

Ausbeute: 1.75 g (6.92 mmol, 78%).



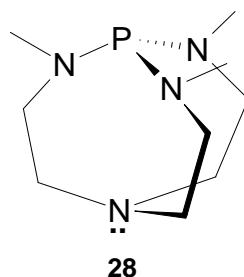
$[\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_4\text{PCl}]$ (252.73 g/mol)

^{31}P -NMR (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.6$ ppm. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.20$ (d, 1H, P(H)), 3.58 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 4.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 6H, $\text{N}_{\text{eq}}\text{CH}_2$), 3.03 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 6H, $\text{N}_{\text{ax}}\text{CH}_2$), 2.61 (d, $^3J_{\text{PH}} = 17.3$ Hz, 9H, $-\text{CH}_3$) ppm. ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 47.3$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, $\text{N}_{\text{eq}}\text{CH}_2$), 41.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, $\text{N}_{\text{ax}}\text{CH}_2$), 34.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.1$ Hz, CH_3) ppm. ESI-MS (MeCN): m/z (%) = 217 [M^+ , 100%], 218 [M^+ , 23%], 219 [M^+ , 2%].

4.6.3.2 Deprotonierung von Azaphosphatranium chlorid^[57a]

In 20 mL Acetonitril wurde 1 g 30 (3.96 mmol, 1.00 eq.) gelöst. Diese Lösung wurde in eine Suspension aus 0.45 g KOTu (4.00 mmol, 1.01 eq.) in 20 mL Acetonitril langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung an der HV-Anlage eingengt und der Rückstand wurde dreimal mit je 30 mL Hexan extrahiert. Das Hexan wurde eingengt und der weiße Rückstand wurde unter Vakuum (60 °C/ $7.5 \cdot 10^{-3}$ mbar) sublimiert.

Ausbeute: 0.29 g (1.34 mmol, 45%).

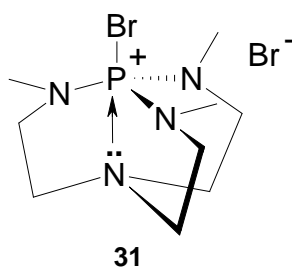


[C₉H₂₁N₄P] (216.27 g/mol)

³¹P-NMR (81 MHz, C₆D₆): δ = 119.3 ppm. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 2.76 (br m, 12H, N_{eq}CH₂, N_{ax}CH₂), 2.60 (d, 9H, -CH₃) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 51.2 (d, ³J_{P-C} = 2.75 Hz, N_{eq}CH₂), 49.4 (d, ³J_{P-C} = 6.6 Hz, N_{ax}CH₂), 37.1 (d, ²J_{P-C} = 41.3 Hz, -CH₃) ppm. EI-MS (70 eV): m/z (%) = 216 [M⁺, 16%], 201 [M⁺-CH₃], 100%]. Elementaranalyse (C, H, N): Berechnet C 49.98%, H 9.79%, N 25.91%. Gefunden C 50.01%, H 9.69%, N 25.48%.

4.6.3.3 Bromierung von Azaphosphatran^[91]

In 20 mL Et₂O wurde 0.110 g **28** (5.1 mmol, 1.00 eq.) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C 0.31 mL Brom (0.96 g, 6 mmol, 1.20 eq.) zugetropft. Es fiel ein orangener Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff wurde dreimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen. Das Produkt ist eine orangene Substanz und die Reaktion verlief quantitativ.



[C₉H₂₁N₄PBr₂] (376.07 g/mol)

³¹P-NMR (81 MHz, C₆D₅Br): δ = -10.26 ppm. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₅Br): δ = 3.49-3.44 (m, 6H, N_{eq}CH₂), 3.31-3.22 (m, 6H, N_{ax}CH₂), 2.90 (d, ³J_{H-P} = 15.10 Hz, -CH₃) ppm. ¹³C-NMR (75.48 MHz, C₆D₆): δ = 47.67 (d, ²J_{P-C} = 8.25 Hz, N_{eq}CH₂), 47.16 (d, ³J_{P-C} = 6.60 Hz, N_{ax}CH₂), 39.77 (d, ²J_{P-C} = 5.50 Hz, -CH₃) ppm. ESI-MS (MeCN): (m/z) = 295.24 [M⁺,

100%], 296.56 [M⁺, 12%], 297.23 [M⁺, 98%], 298.2 [M⁺, 11%]. **Elementaranalyse (C, H, N):** Berech. C 28.74%, H 5.63%, N 14.90%. Gefunden C 28.58%, H 5.40%, N 14.23%.

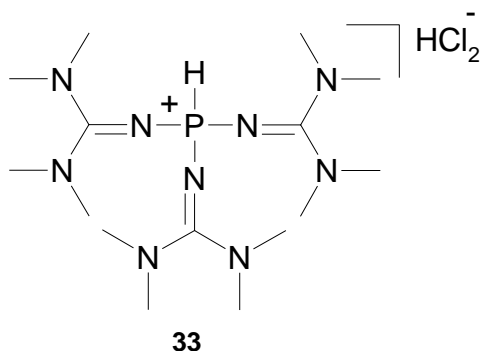
4.6.4 Darstellungsversuche von Guanidinophosphanen

4.6.4.1 Darstellung von Tris-[N-(N',N',N'',N''-tetramethyl)guanidino]phosphonium hydrogendichlorid^[93]

Reaktion von PCl₃ mit HTMG

Eine Lösung von 7.53 g HTMG (65.4 mmol, 6.00 eq.) in 30 mL THF wurde bei 0 °C über 3 h auf eine Lösung von 1.5 g PCl₃ (10.9 mmol, 1.00 eq.) in 20 mL THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 30 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abfiltriert und der Filterkuchen wurde dreimal mit je 5 mL THF gewaschen. Das Filtrat wurde an der HV-Anlage eingeeengt. Das Produkt war ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 4.33 g (9.69 mmol, 89%).



[C₁₅H₃₈N₉PCl₂] (446.41 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 8.86 (brs, 1H, Cl-H-Cl), 7.23 (d, 1H, ¹J_{P-H} = 119.9 Hz, -PH), 3.07 (s, 36H, -NMe₂) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ = 162.1 (C_{N=C}), 40.1 (C_{NMe₂}) ppm. ³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN): δ = -17.1 ppm.

Reaktion von PCl₃ mit Me₃SiTMG

Eine Lösung aus 1.2 g PCl₃ (8.7 mmol, 1.00 eq.) in 20 mL THF wurde bei 0 °C über 3 h auf eine Lösung aus 7.70 g Me₃SiTMG (53 mmol, 6.00 eq.) in 30 mL THF zugetropft. Die

Reaktionsmischung wurde bei RT 30 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abfiltriert und der Filterkuchen wurde dreimal je 5 mL THF gewaschen. Das Filtrat wurde an der HV-Anlage eingengt. Das Produkt ist ein farbloses Pulver und identisch mit dem Produkt aus der Reaktion von PCl_3 mit **HMTG**.

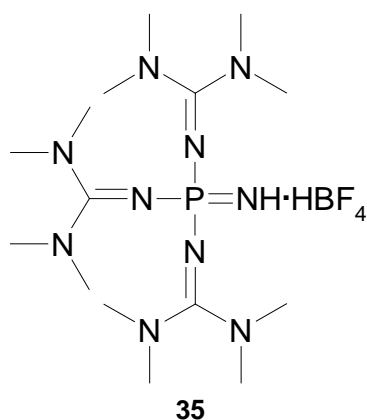
Ausbeute: 0.56 g (1.25 mmol, 14%).

Analytik: siehe 4.6.4.1

4.6.4.2 Darstellung von Tris-(tetramethylguanidino)phosphoraniminium hydro-tetrafluoroborat **35**^[92]

In eine Lösung von 66.45 g HTMG (0.58 mol, 6.00 eq.) in Chlorbenzol wurde eine Lösung von 20.44 g PCl_5 (0.098 mol, 1.00 eq.) in 50 mL Chlorbenzol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in 30 min getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und weitere 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde $\text{NH}_3(\text{g})$ bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h eingeleitet, woraufhin sich eine weiße Suspension bildete. Der Rückstand wurde abfiltriert und zweimal mit Cl-Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde an der HV – Anlage vom Lösungsmittel befreit und es wurde ein blassgelbes Öl erhalten. Dieses wurde in 100 mL H_2O aufgenommen und mit einer wässrigen NaBF_4 -Lösung (11.60 g, 0.106 mmol, 1.10 eq.) versetzt. Die Lösung wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden an der HV-Anlage eingengt und es wurde $[(\text{TMG})_3\text{P}=\text{NH}\cdot\text{HBF}_4]$ als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 39.1 g (0.082 mmol, 83%).



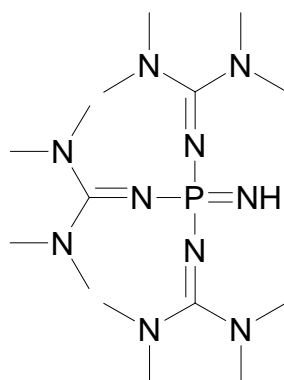
$[\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{PBF}_4]$ (476.41 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.28$ (br. s, 1H, NH), 2.85 (s, 36H, $-\text{CH}_3$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3):** $\delta = 160.4$ (s, NCN), 37.8 (s, $-\text{CH}_3$) ppm. **$^{19}\text{F NMR}$ (188 MHz, CDCl_3):** $\delta = -153.6$ ppm. **$^{31}\text{P NMR}$ (81 MHz, CDCl_3):** $\delta = -10.7$ ppm. **ESI-MS (MeCN):** (m/z) = 389.4[M^+ , 100%]. **Elementaranalyse (C, H, N):** Berechnet C 37.81%, H 8.06%, N 29.41%. Gefunden C 37.12%, H 8.32%, N 28.65%.

4.6.4.3 Darstellung von Tris-(tetramethylguanidino)iminophosphoran^[92]

Zu 15.90 g [(TMG) $_3\text{P}=\text{NH}\cdot\text{HBF}_4$] (0.033 mmol, 1.00 eq.) in DME wurden 35 mL einer 1 M KO t Bu-Lösung (0.035 mmol, 1.10 eq.) in DME bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ im Kältebad hinzugegeben. Dabei bildete sich eine weiße Suspension. Es wurde über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag nach blassgelb erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat wurde an der HV-Anlage eingedunstet. Anschließend wurde dreimal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden abgetrennt und am HV eingedunstet. Es wurde (tmg) $_3\text{P}=\text{NH}$ als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 8.16 g (0.021 mmol, 65%).



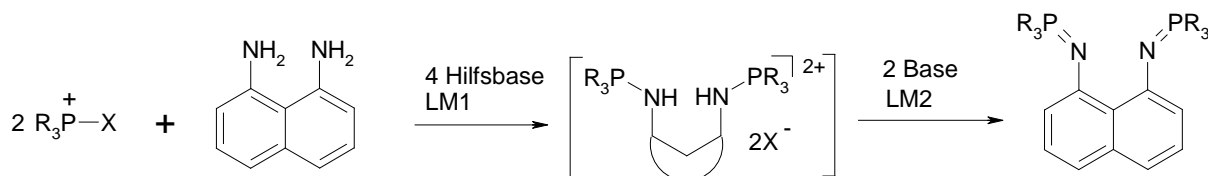
34

[$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{N}_{10}\text{P}$] (388.50 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.87$ (s, 36H, CH_3), 1.65 (1H, s, NH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):** $\delta = 157.7$ (s, NCN), 40.2 (s, CH_3) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6):** $\delta = 5.8$ ppm.

4.7 Verknüpfungsversuche der P-N-Bindung über Substitutionsreaktion

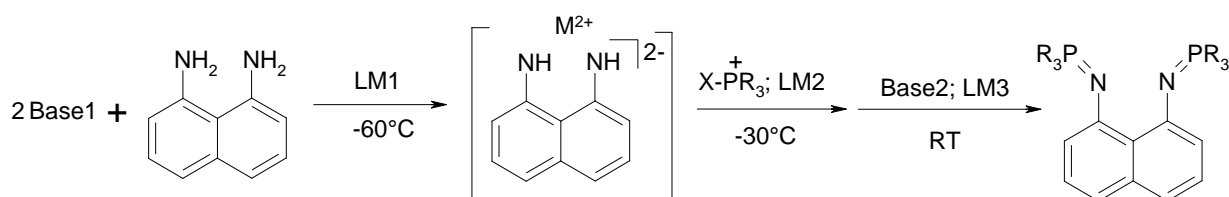
4.7.1 Allgemeine Reaktionsdurchführung mit Hilfsbasen aus Kategorie I



In **LM1** wurde ein Äquivalent 1,8-Diaminonaphthalin und zwei Äquivalente **Phosphonium-Salz** vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden **X** Äquivalente Hilfsbase gegeben. Die Reaktionslösung wurde erhitzt. Anschließend wurde diese in eine Lösung von zwei Äquivalenten Base in **LM2** gegeben und einen weiteren Tag bei RT gerührt. Anschließend wurde die Suspension über Celit abfiltriert und an der HV-Anlage eingengt und mit heißem Hexan extrahiert. Dabei wurde in regelmäßigen Abständen über ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt.

Die durchgeführten Reaktionen wurden in Tabelle 2.13 aufgelistet und in Kapitel 2.3.2.1 diskutiert.

4.7.2 Allgemeine Reaktionsdurchführung mit Hilfsbasen aus der Kategorie II



In einem Kolben wurde ein Äquivalent 1,8-Diaminonaphthalin in **LM1** gelöst und auf $-60^\circ C$ gekühlt. Dazu wurden in **LM1** gelöste zwei Äquivalente **Base1** langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionssuspension auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit Et_2O gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand mit **LM2** versetzt und bei $-30^\circ C$ eine Suspension aus zwei Äquivalenten **Phosphonium-Salz** in **LM2** langsam hinzugetropft. Anschließend wurde die Suspension über Nacht gerührt. Dann wurde die Suspension abfiltriert und mit **LM2**

gewaschen. In das Filtrat wurde eine Lösung aus zwei Äquivalenten **Base2** in **LM3** gegeben und über Nacht gerührt. Die entstandene Suspension wurde über Celit abfiltriert, an der HV-Anlage getrocknet und mit heißem Hexan extrahiert.

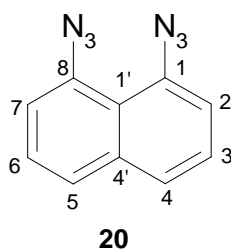
Die durchgeführten Reaktionen wurden in Tabelle 2.14 aufgelistet und in Kapitel 2.3.2.1 diskutiert.

4.7.3 Verknüpfungsversuche der P-N-Bindung über eine *Staudinger*-Reaktion

4.7.3.1 Darstellung von 1,8-Diazidonaphthalin^[96]

In einem 1 L Becherglas wurden 7.705 g 1,8-Diaminonaphthalin (48.7 mmol, 1.00 eq.) vorgelegt und bei -20 °C mit Hilfe eines KPG-Rührers (kein Rührfisch!) in 100 mL einer 36%igen HCl-Lösung gelöst. Zu dieser entstandenen weißen Suspension wurde eine Lösung aus 24.86 g NaBF₄ (226 mmol, 4.64 eq.) in 35 mL Wasser innerhalb von 15 min bei -20 °C zugetropft. Danach wurde zu dieser Suspension eine Lösung aus 7.448 g NaNO₂ (108 mmol, 2.20 eq.) in 35 mL Wasser langsam zugetropft. Dabei wurde die weiße Suspension braun (Achtung schäumt sehr stark). Anschließend wurde die braune Suspension 30 min bei 0 °C gerührt. Die braune Suspension wurde über einen Büchner-Trichter, in dem Eis vorgelegt war, abfiltriert. Es wurde eine Lösung von 19.3 g NaN₃ (297 mmol, 6.00 eq.) in 150 mL Wasser vorgelegt und auf 0 °C temperiert. Der schwarze Filterkuchen wurde mittels eines Löffels langsam auf die stark gerührte NaN₃-Lösung gegeben. Dabei kam es zur Gasentwicklung. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Die schwarz schäumende Suspension wurde dreimal mit je 100 mL Et₂O extrahiert. Das rote Extrakt wurde über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der dunkelrote Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: 300 g Kieselgel; Laufmittelgemisch: Hexan/Ethylacetat = 5:2; 15 mL Fraktionen; R_f = 0.6). Das Produkt ist ein gelblicher, schuppenartiger sehr voluminöser und lichtempfindlicher Feststoff.

Ausbeute: 2.764 g (13.15 mmol, 27%).



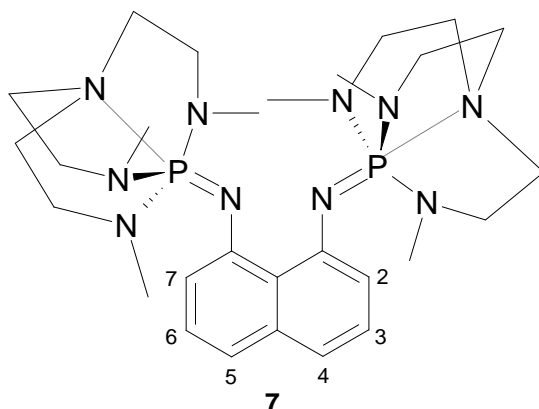
[C₁₀H₆N₆] (210.20 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.61$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{7,2}$), 7.46 (dd, $^3J_{\text{H}_{7,2}/\text{H}_{3,6}} = 8.3$ Hz; $^3J_{\text{H}_{4,5}/\text{H}_{3,6}} = 7.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,3}$), 7.28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,5}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** $\delta = 136.7$ ($\text{C}_{1,8}$), 135.7 ($\text{C}_{4',1'}$), 126.4 , 125.5 , 125.1 , 117.2 ($\text{C}_{7,2,5,4,3,6}$) ppm. **EI (70 eV):** m/z (%) = $210[\text{M}^+]$.

4.7.3.2 Darstellung von 1,8-Bis-(azaphosphatranyl)naphthalin APAN (7)

In einer Glove-Box wurden in einem Schlenkrohr 60.178 mg 1,8-Diazidonaphthalin (0.29 mmol, 1.00 eq.) in 5 mL THF gelöst. Zu dieser rötlichen Lösung wurde eine klare Lösung aus 124 mg 28 (0.58 mmol, 2.00 eq.) in 5 mL THF gegeben. Das Zielmolekül wurde bei -30°C über Nacht aus THF umkristallisiert. Die überstehende gelbe Lösung wurde abdekantiert und der gelbe Rückstand an der HV-Anlage getrocknet. Die Reaktion verlief quantitativ.

Ausbeute: 153 mg (0.26 mmol, 90%).

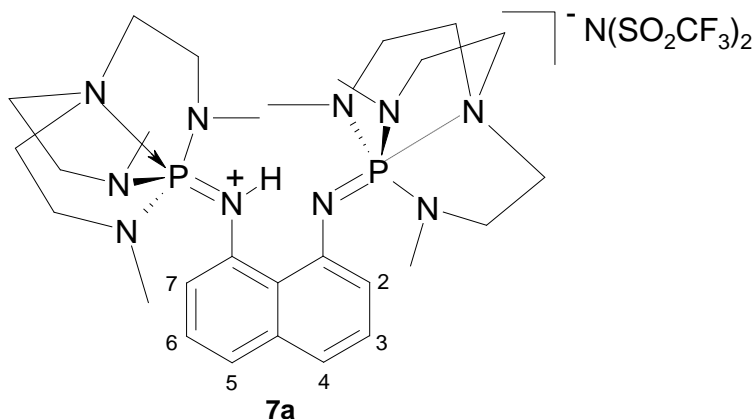


$[\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{P}_2]$ (586.40 g/mol)

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, CD_3CN): $\delta = 38.3$ ppm. **$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN):** $\delta = 7.57$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.93$ Hz, 2H, $\text{H}_{7,2}$), 7.31 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.74$ Hz; $\text{H}_{6,3}$), 6.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.18$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,4}$), $2.98 - 2.91$ (br m, 6H, $\text{N}_{\text{ax}}\text{CH}_2$), $2.84 - 2.80$ (br m, 6H, $\text{N}_{\text{eq}}\text{CH}_2$), 2.77 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 7.9$ Hz, 18H, $-\text{CH}_3$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN):** $\delta = 153.2$, 136.9 , 126.5 , 125.25 , 124.6 , 116.9 (C_{aromat}), 52.2 (s, $\text{N}_{\text{eq}}\text{CH}_2$), 50.3 (s, $\text{N}_{\text{ax}}\text{CH}_2$), 35.83 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, $-\text{CH}_3$) ppm. **APCI (MeCN):** (m/z) = 587.5 [M-H^+ , 60%], 373.2 [$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{P}_2$, 100%].

Protonierung von APAN

In THF wurden 11.505 mg **APAN** (0.019 mmol, 1.00 eq.) und 6.474 mg $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ (0.023 mmol, 1.20 eq.) gelöst und 1 h auf 50 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung komplett abgedampft. Es wurde ein grau-weißer Feststoff in quantitative Ausbeute isoliert.

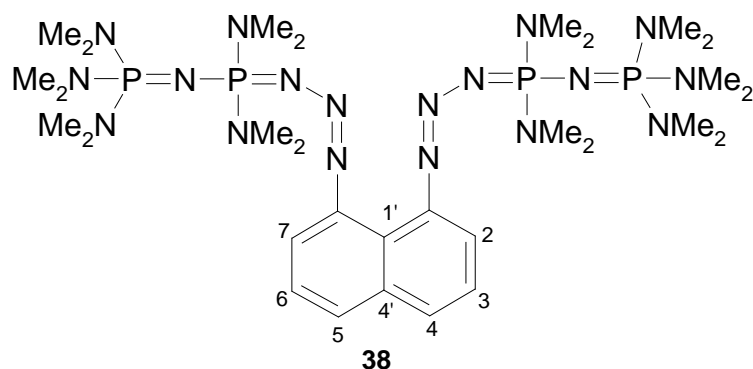


$[\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{N}_{10}\text{P}_2][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ (867.85 g/mol)

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_3CN): $\delta = 22.78, 6.78$ ppm. ^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 13.26$ (dd, $^1J_{\text{P-H}} = 4.8$ Hz, 1H, NH), 7.57 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.93$ Hz, 2H, $\text{H}_{7,2}$), 7.31 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.74$ Hz; $\text{H}_{6,3}$), 6.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.18$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,4}$), 3.03–2.98 (br m, 12H, $\text{N}_{\text{ax}}\text{CH}_2$, $\text{N}_{\text{eq}}\text{CH}_2$), 2.80–2.75 (br m, 21H, $\text{N}_{\text{eq}}\text{CH}_2$), 2.77 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 9.5$ Hz, 9H - CH_3) ppm. ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3CN): $\delta = 146.0, 127.3, 126.9, 122.5, 118.9, 113.8$ (C_{aromat}), 52.01 (s, CF_3), 50.49 (s, $\text{N}_{\text{eq}}\text{CH}_2$), 49.01 (s, $\text{N}_{\text{ax}}\text{CH}_2$), 36.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, - CH_3), 36.0 (s, - CH_3) ppm. ^{19}F - (282 MHz, CD_3CN): $\delta = -80.21$ ppm:

4.7.3.3 Umsetzung von 1,8-Diazidonaphthalin mit 26

In einem Schlenkrohr wurden 70.538 mg 1,8-Diazidonaphthalin (0.34 mmol, 1.00 eq.) und 198 mg PNP (0.77 mmol, 2.00 eq.) in 5 mL THF gegeben. Die entstandene gelbe Lösung wurde an der HV-Anlage getrocknet und dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Die Ausbeute war quantitativ.

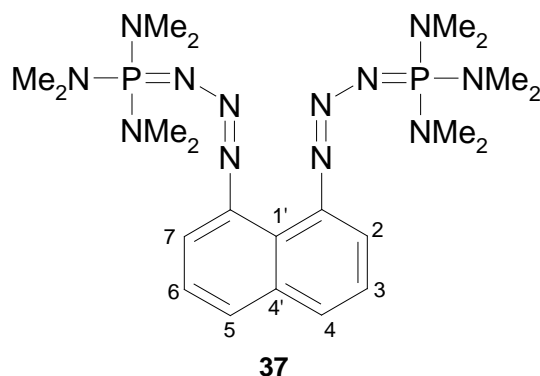


[C₃₀H₆₆N₁₈P₄] (802.87 g/mol)

³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN): δ = 25.9 (d, ²J_{P-P} = 52.1 Hz, (P(NMe₂)₃)), 21.2 (d, ²J_{P-P} = 52.1 Hz, (P(NMe₂)₂)) ppm. **¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN):** δ = 7.47 (d, ³J_{H-H} = 8.12 Hz, 2H, H_{7,2}), 7.27 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.74 Hz; H_{6,3}), 6.98 (d, ³J_{H-H} = 7.18 Hz, 2H, H_{5,4}), 2.69 (d, 24H, ³J_{P-H} = 9.6 Hz, (P(NMe₂)₂)), 2.60 (d, 36H, ³J_{P-H} = 10.2 Hz, (P(NMe₂)₃)) ppm. **³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 25.9 (d, ²J_{P-P} = 52.1 Hz, (P(NMe₂)₃)), 21.2 (d, ²J_{P-P} = 52.1 Hz, (P(NMe₂)₂)) ppm. **¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.66–7.58 (m, 4H, H_{7,2,6,3}), 7.38 (m, 2H, H_{5,4}), 2.76 (d, 24H, ³J_{P-H} = 9.8 Hz, (P(NMe₂)₂)), 2.62 (d, 36H, ³J_{P-H} = 10.2 Hz, (P(NMe₂)₃)) ppm. **ESI-MS (MeCN):** m/z (%) = 803 [M⁺ (100%)].

4.7.3.4 Umsetzung von 1,8-Diazidonaphthalin mit Tris-(dimethylamino)phosphan

In einer Glovebox wurden in einem Schlenkrohr 46.875 mg 1,8-Diazidonaphthalin **20** (0.222 mmol, 1.00 eq.) in 5 mL THF gelöst. Zu dieser rötlichen Lösung wurde eine klare Lösung aus 72.879 mg Tris(dimethylamino)phosphan **21** (0.446 mmol, 2.00 eq.) in 5 mL THF langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei -30 °C über Nacht gerührt, wobei ein Niederschlag ausfiel. Die überstehende gelbe Lösung wurde abdekantiert und der gelbe Rückstand an der HV-Anlage getrocknet. Die Reaktion verlief quantitativ.



[C₂₂H₄₂N₆P₂] (452.56 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 7.61 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, H_{2,7}), 7.34 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, H_{3,6}), 6.17 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 2H, H_{4,5}), 2.72 ppm (36 H, d, ³J_{H-P} = 9.1 Hz, CH₃) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN):** δ = 135.5, 131.5, 126.4, 125.3, 115.5 (C_{aromat}), 37.49 (d, ²J_{C-P} = 2.2 Hz, CH₃) ppm. **³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN):** δ = 43.01 ppm.

4.7.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von 1,8-Diazidonaphthalin mit Phosphanen bei erhöhten Temperaturen

In einem Zweihalskolben mit Stickstoffansatz und einem Rückflusskühler wurden zwei Äquivalente des **Phosphor(III)-amids** in 50 mL in **LM1** vorgelegt. Dann wurde die Reaktionslösung bei T °C unter Rückfluss erhitzt. In die siedende Lösung wurde eine Lösung aus einem Äquivalent 1,8-Diazidonaphthalin in 20 mL **LM2** langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 8 h weiter unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde eingengt, der Rückstand im Vakuum getrocknet und bei -30°C aus Hexan umkristallisiert.

Die durchgeführten Reaktionen wurden in **Tabelle 2.16** aufgelistet und in Kapitel 2.3.2.2 diskutiert.

Ansatz A (s. Tabelle 2.16): **HMPN**; Ausbeute: 40%.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 6.89 (dd, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, H_{6,3}), 6.75 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, H_{7,2}), 6.33 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, H_{5,4}), 2.68 (d, ³J_{H-P} = 9.3 Hz, 36H, CH₃) ppm. **³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN):** δ = 17.8 ppm.

4.7.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung des Phosphor(III)-amids mit 1,8-Diazidonaphthalin unter UV-Bestrahlung

In einem speziellen UV-Licht durchlässigen Reaktionsgefäß aus Quarzglas wurden zwei Äquivalente des **Phosphor(III)-amids** in THF gelöst und die Lösung UV-Strahlung ausgesetzt. Anschließend wurde dazu langsam eine Lösung aus einem Äquivalenten 1,8-Diazidonaphthalin in THF zugetropft. Das Gemisch wurde unter UV-Bestrahlung 24 h lang gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch eingengt und untersucht.

Die durchgeführten Reaktionen wurden in Tabelle 2.17 aufgelistet und in Kapitel 2.3.2.2 diskutiert.

Es wurden Triazenido-Addukte aus Kapitel 4.7.3.3 und 4.7.3.4 mit einer schwarzen Verfärbung beobachtet (UV-Lampe: 20 cm Bogenlänge, 250 Watt Quecksilber-Hochdruck).

Ansatz A (s. Tabelle 2.17): Analytik s. 4.7.3.3

Ansatz B (s. Tabelle 2.17): Analytik s. 4.7.3.4

4.7.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung des Phosphor(III)-amids mit 1,8-Diazidonaphthalin in Gegenwart von Lewissäuren

In einem Schlenkkolben wurden ein Äquivalent 1,8-Diazidonaphthalin und 0.1 Äquivalenten AlCl_3 in THF vorgelegt. Im Ultraschallbad wurde zu dieser Lösung bei 60 °C langsam eine Lösung aus zwei Äquivalenten des **Phosphor(III)-amids** in THF zugetropft. In die Reaktionsmischung wurde 20 mL **LM** gegeben und bei 120 °C über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung an der HV-Anlage eingengt und getrocknet. Der Rückstand wurde mittels NMR-Spektroskopisch untersucht.

Die durchgeführten Reaktionen wurden in Tabelle 2.18 aufgelistet und in Kapitel 2.3.2.2 diskutiert.

Es konnten nur Triazenido-Addukte des jeweiligen Phosphans isoliert werden.

4.7.3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung des Phosphor(III)-amids mit 1,8-Diazidonaphthalin in Gegenwart von C_8K

In einem Zweihalskolben mit Stickstoffansatz und einem Rückflusskühler wurden ein Äquivalent 1,8-Diazidonaphthalin und zwei Äquivalente C_8K in **LM1** vorgelegt. Dann wurde die Reaktionslösung unter Rückfluss erhitzt. In diese Lösung wurde eine Lösung aus zwei

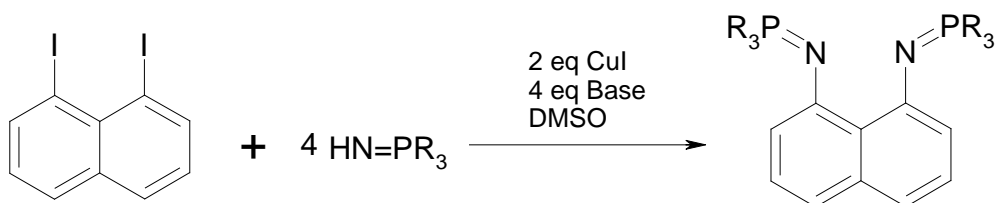
Äquivalenten **Phosphor(III)-amids** in **LM2** langsam zur siedenden Lösung zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung fünf Tage unter Rückfluss erhitzt.

Die durchgeführten Reaktionen wurden in Tabelle 2.19 aufgelistet und in Kapitel 2.3.2.2 diskutiert.

Es konnten nur Triazenido-Addukte des jeweiligen Phosphans isoliert werden.

4.7.4 Verknüpfungsversuche der C-N-Bindung über *Ullmann-Kupplung* und *Buchwald-Reaktion*

4.7.4.1 Umsetzung von 1,8-Diiodonaphthalin mit Iminophosphoranen über eine *Ullmann-Kupplung*



Allgemeine Reaktionsdurchführung:

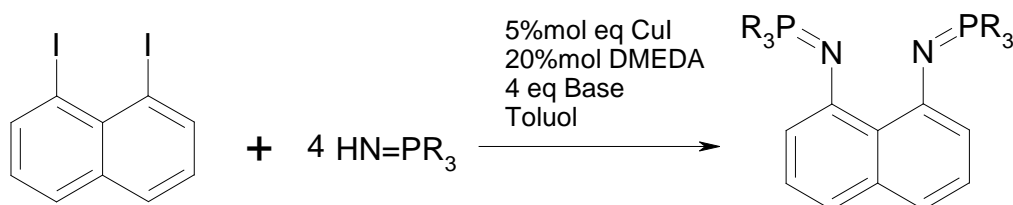
In einem Schlenk Kolben mit Stickstoffansatz wurden ein Äquivalent **1,8-Diiodonaphthalin**, zwei Äquivalente **CuI**, vier Äquivalente **Base** vorgelegt und in 5 mL DMSO gelöst. Zu dieser Lösung wurden 4 Äquivalente **HN=PR₃** zugegeben und fünf Tage bei 100 °C behandelt. Danach wurde die Mischung auf RT gekühlt und mit 10 mL Dichlormethan und 10 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und an der HV-Anlage getrocknet.

Tabelle 4.1: Eingesetzte Reaktanten und die Ansatzgrößen.

Ansatz	$C_{10}H_6I_2$	$HN=PR_3$	CuI	Base
A	0.19 g 0.51 mmol	$HN=P(NMe)_3$	0.19 g / 1.1 mmol	Cs_2CO_3
		0.4 mL 2.2 mmol		1.44 g / 4.4 mmol
B	0.32 g 0.84 mmol	$HN=P(NMe)_3$	0.32 g / 1.7 mmol	K_3PO_4
		0.6 mL 3.36 mmol		0.71 g / 4.0 mmol
C	0.32 g 0.84 mmol	$HN=P(NMe)_3$	0.32 g / 1.7 mmol	K_2CO_3
		0.6 mL 3.36 mmol		0.46 g / 4.0 mmol
D	36.097 mg 0.095 mmol	$(tmg)_3P=NH$	36.186 mg 0.19 mmol	Cs_2CO_3
		147 mg 0.38 mmol		134 mg / 0.38 mmol
E	39.269 mg 0.103 mmol	$(tmg)_3P=NH$	40.589 mg 0.213 mmol	K_3PO_4
		159 mg 0.41 mmol		95.693 mg 0.451 mmol
F	46.151 mg 0.12 mmol	$(tmg)_3P=NH$	45.906 mg 0.24 mmol	K_2CO_3
		186 mg 0.48 mmol		67.845 mg 0.49 mmol

Die Ansätze **A** bis **F** zeigten unter diesen Bedingungen keinen Umsatz.

4.7.4.2 Umsetzung von 1,8-Diiodonaphthalin mit Iminophosphanen über eine Buchwald-Reaktion



Allgemeine Reaktionsdurchführung:

In einem Schlenkcolben mit Stickstoffansatz wurden ein Äquivalent **1,8-Diiodonaphthalin**, 0.05 Äquivalente **CuI** und vier Äquivalente **Base** vorgelegt und in 5 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden vier Äquivalente $HN=PR_3$ und 0.1 Äquivalente **DMEDA** zugegeben und fünf Tage bei 80 °C behandelt. Anschließend wurde die Reaktion auf RT gekühlt. Die Reaktionssuspension wurde über Celit abfiltriert, das Filtrat an der HV-Anlage eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 4.2: Eingesetzte Reaktanten und die Ansatzgrößen.

Ansatz	$C_{10}H_6I_2$	$HN=PR_3$	CuI	DMEDA	Base
A	106 mg 0.29 mmol	$HN=P(NMe)_3$	2.762 mg 0.0145 mmol	6 μ L 0.056 mmol	Cs_2CO_3
		0.21 mL 1.12 mmol			360 mg 1.10 mmol
B	110 mg 0.29 mmol	$HN=P(NMe)_3$	2.798 mg 0.015 mmol	6.3 μ L 0.058 mmol	K_3PO_4
		0.22 mL 1.16 mmol			377 mg 1.16 mmol
C	118 mg 0.31 mmol	$HN=P(NMe)_3$	3.047 mg 0.016 mmol	6.7 μ L 0.062 mmol	K_2CO_3
		0.23 mL 1.24 mmol			175 mg 1.26 mmol
D	54.031 mg 0.145 mmol	$(tmg)_3P=NH$	1.501 mg 0.008 mmol	3.3 μ L 0.031 mmol	Cs_2CO_3
		231 mg 0.595 mmol			186 mg 0.570 mmol
E	55.044 mg 0.150 mmol	$(tmg)_3P=NH$	1.523 mg 0.008 mmol	3.4 μ L 0.032 mmol	K_3PO_4
		225 mg 0.580 mmol			125 mg 0.590 mmol
F	60.005 mg 0.160 mmol	$(tmg)_3P=NH$	1.577 mg 0.009 mmol	3.4 μ L 0.032 mmol	K_2CO_3
		251 mg 0.645 mmol			92 mg 0.655 mmol

Die Ansätze **B**, **C**, **D**, **E** und **F** zeigten unter diesen Bedingungen keinen Umsatz. Der Ansatz **A** ergab ein mono substituiertes Produkt. Das Produkt konnte leider nicht rein isoliert werden, demnach ist die Ausbeute sehr dürftig.

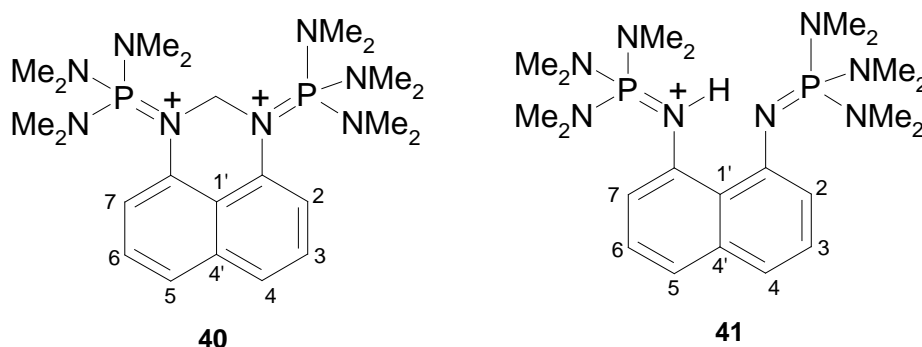
Ansatz A:^[23]

1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 8.33 (br. s, 2H NH_2), 7.22–7.13 (m, 4H, H_{aromat}), 6.58 (m, 2H, H_{aromat}), 2.55 (d, 9H, $^3J_{H-P}$ = 9.44 Hz, $P(NMe)_3$) ppm. ^{31}P -NMR (81 MHz, CD_3CN): δ = 23.9 ppm.

4.8 Anwendung von Protonenschwämmen in der Chemie

4.8.1 Umsetzung von TMGN und HMPN mit Dibrommethan

In zwei NMR-Röhrchen wurden jeweils 50.339 mg **TMGN** (0.142 mmol, 1.00 eq.) und 68.160 mg **HMPN** (0.142 mmol, 1.00 eq.) mit 0.1 mL CH_2Br_2 (0.248 g, 1.42 mmol, 10.00 eq.) versetzt und dazu jeweils 0.6 mL CD_2Cl_2 gegeben. Die Proben wurden mittels NMR-Spektroskopie bei RT gemessen. Anschließend wurden die Proben 12 h auf 60 °C erhitzt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es entstanden jeweils zwei Produkte.

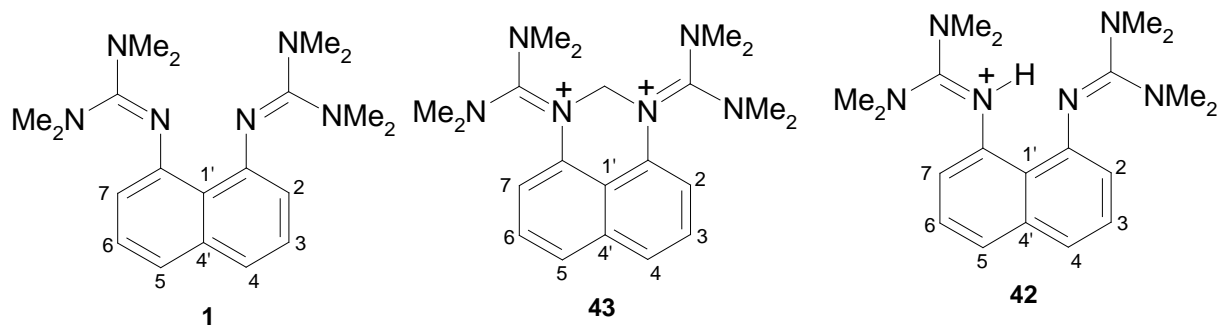


41:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.35$ (t, $^2J_{\text{H-P}} = 5.45$ Hz, H-N=P), 7.24–7.19 (m, 4H, H_{aromat}), 6.56 (m, 2H, H_{aromat}), 2.78 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 9.88$ Hz, CH_3) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 32.5$ (P=N) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 127.5, 120.7, 114.0, 113.9$ (C_{aromat}), 38.0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3.7$ Hz, CH_3). (Es fehlen zwei Peaks im Tieffeldbereich bei ca. 144 und 137 ppm).

40:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.74$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.05$ Hz, 2H, H_{aromat}), 7.57 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.05$ Hz, 2H, H_{aromat}), 7.03 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.05$ Hz, 2H, H_{aromat}), 5.48 (t, $^3J_{\text{P-H}} = 7.50$ Hz, 2H, N- CH_2 -N), 3.00 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 10.25$ Hz, 36H, CH_3) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 38.93$ (P=N) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 150.8, 127.5, 127.3, 126.6, 125.4, 115.0$ (C_{aromat}), 39.5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 5.3$ Hz, CH_3) ppm (- CH_2 - Gruppe zwischen N...N fehlt).



1:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.18\text{--}7.10$ (m, 4H, H_{aromat}), 6.26 (m, 2H, H_{aromat}), 2.72 (s, 12H, CH_3), 2.39 (s, 12H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 155.6$ (CN_3), 150.1, 136.3, 126.2, 119.3, 116.1 (C_{aromat}), 39.7 (CH_3), 38.7 (CH_3) ppm.

43:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.75$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.05$ Hz, 2H, H_{aromat}), 7.58 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.05$ Hz, 2H, H_{aromat}), 6.99 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.32$ Hz, 2H, H_{aromat}), 5.81 (s, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 9.51$ Hz N- CH_2 -N), 3.33 (s, 8H, CH_3), 3.27 (s, 8H, CH_3), 3.17 (s, 8H, CH_3) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 158.4$ (CN_3), 131.9, 125.5, 124.8, 121.4, 115.1, 113.0 (C_{aromat}), 62.7 (N- CH_2 -N), 42.5 (CH_3), 41.7 (CH_3), 41.5 (CH_3), 41.2 (CH_3) ppm.

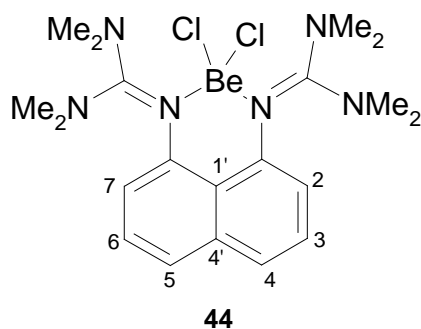
42: s. Kapitel 4.1.6.1.

4.8.2 TMGN als Ligand für Be^{2+} - und Cu^+ -Halogenide

4.8.2.1 TMGN als Ligand für BeCl_2

In einer Glovebox wurden 110 mg **TMGN** (0.31 mmol, 1.03 eq.) mit 24.052 mg BeCl_2 (0.30 mmol, 1.00 eq.) in Acetonitril umgesetzt. Nach einer halben Stunde fiel ein weißer Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und anschließend wurde der Rückstand dreimal mit Acetonitril gewaschen und analysiert. Die Reaktion verläuft quantitativ.

Ausbeute: 130 mg (0.30 mmol, 100%).



[C₂₀H₃₀N₆BeCl₂] (434.42 g/mol)

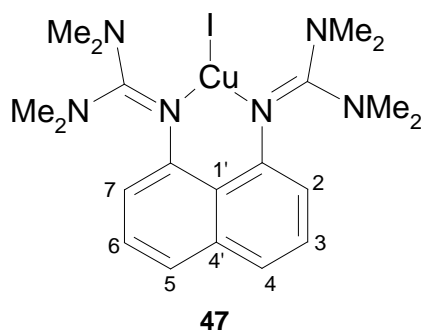
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.04 (m, 2H, H_{2,7}), 6.87 (m, 2H, H_{4,5}), 5.74 (t, ³J_{H-H} = 4.13 Hz, 2H, H_{6,3}), 3.61 (s, 12H, CH₃) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 154.6 (CN₃), 152.1, 134.3, 125.2, 119.0, 114.1 (C_{aromat}), 40.9 (CH₃) ppm.

4.8.2.2 Umsetzung von Cu(I)-Halogeniden mit TMGN als Ligand

Zu in Acetonitril (10 mL) gelösten ein äquivalentes **TMGN** wurde in einem Schlenkcolben die eine äquivalente Menge von CuX (X= I, Br·SMe₂, Cl) hinzugefügt und gerührt. Nach 1 h wurde die Reaktionslösung im HV eingengt und dreimal mit Hexan gewaschen und getrocknet. Die Ausbeuten waren quantitativ. Die Einkristalle der Kupfer(I)-Komplexe wurden aus Acetonitril erhalten.

[TMGNCuI]

Ansatzgröße: **TMGN** (80.455 mg, 0.226 mmol, 1.00 eq.), CuI (43.072 mg, 0.226 mmol, 1.00 eq.), weiß-grauer Feststoff.



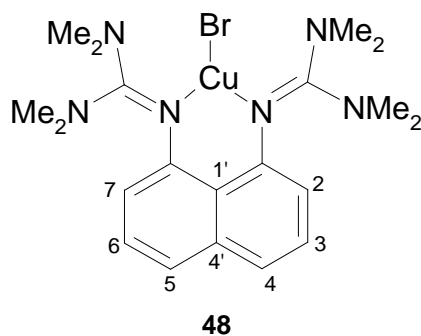
[C₂₀H₃₀N₆CuI] (544.95 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 7.26 (br. d, ³J_{H-H} = 7.93 Hz, 2H, H_{2,7}), 7.16 (dd, ³J_{H-H} = 7.55 Hz; ³J_{H-H} = 7.74 Hz, 2H, H_{3,6}), 6.12 (br. d, ³J_{H-H} = 7.55 Hz, H_{4,5}) 2.78 (s, 24H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 Hz, CD_3CN): $\delta = 150.1, 139.7, 127.0, 122.9, 118.5, 115.8$ (C_{aromat}),
40.66(C_{CH_3}) ppm.

[TMGNCuBr]

Ansatzgröße: **TMGN** (68.457 mg, 0.198 mmol, 1.00 eq.), **CuBr·SMe₂** (40.705 mg, 0.0198 mmol, 1.00 eq.), gelber Feststoff.

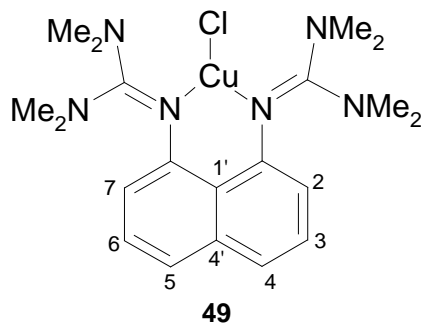


[C₂₀H₃₀N₆CuBr] (497.95 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.38$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz, 2H, H_{7,2}) 7.29 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, 2H, H_{6,3}), 6.28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, H_{5,4}), 2.07 (s, 24H, CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): $\delta = 148.6, 138.2, 126.5, 121.5, 118.5, 117.3$ (C_{aromat}), 39.1(C_{CH_3}) ppm.

[TMGNCuCl]

Ansatzgröße: **TMGN** (76.995 mg, 0.217 mmol, 1.00 eq.), **CuCl** (21.507 mg, 0.217 mmol, 1.00 eq.), gelber Feststoff.



[C₂₀H₃₀N₆CuCl] (453.50 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta = 7.28$ (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H, H_{7,2}), 7.17 (t, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H, H_{3,6}), 6.17 (d, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, 2H, H_{5,4}), 2.76 (s, 24H, CH₃) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN):** $\delta = 148.99, 138.87, 126.75, 121.86, 118.26, 116.72$ (C_{aromat}), 40.38 (CH₃) ppm.

4.8.3 Protonenschwämme und Guanidin-Liganden in der Amidierungsreaktion von Arylhalogeniden nach *Buchwald*

Iodbenzol (ACROS), *N,N'*-Dimethylethylendiamin **DMEDA 50** (MERCK), *N*-Methylacetamid und *N*-Methylformamid (ACROS), K₃PO₄·7H₂O (MERCK), K₃PO₄·H₂O (RIEDEL DE HAËN) und CuI (ACROS) wurden käuflich erworben. Iodbenzol, **DMEDA** (MERCK), *N*-Methylacetamid und *N*-Methylformamid wurden in der Literatur gängigen Methoden gereinigt und getrocknet.^[162]

K₃PO₄·7H₂O (MERCK) ist ein schuppenartiger weißer Feststoff. Es wurde 40 h bei 200 °C unter ständigem Rühren an der HV-Anlage getrocknet und in einer Glovebox aufbewahrt. Das K₃PO₄·H₂O hingegen ist granuliert. Bevor es getrocknet wird, muss es gemörst werden. Dann wie oben beschrieben getrocknet werden. Es wurde bei der Durchführung der Reaktionen festgestellt, dass die Trocknung von K₃PO₄·H₂O (RIEDEL DE HAËN) unter gleichen Bedingungen in Gegensatz zu der von K₃PO₄·7H₂O (MERCK) unvollständig ist.

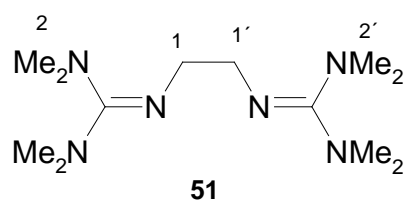
4.8.3.1 Darstellung der Liganden für die Amidierungsreaktion von Iodbenzol

Synthese von 1,2-Bis-(tetramethylguanidino)ethan (TMGE)^[63c]

Eine Lösung von 0.76 g Tetramethylchlorchlorformamidinium chlorid^[15] (4.43 mmol, 2.00 eq.) in 10 mL CH₃CN wurde bei 0 °C zu einer Lösung von 0.13 g 1,2-Diaminoethan (2.21 mmol, 1.00 eq.) und 0.61 mL NEt₃ (0.45 g, 4.43 mmol, 2.00 eq.) in 40 mL CH₃CN gegeben. Nach dem Auftauen der Reaktionslösung auf RT wurde das Gemisch für weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich braun. Nach Abkühlen auf RT wurde eine Lösung von 0.18 g NaOH (4.43 mmol, 2.00 eq.) in 10 mL H₂O unter starkem Rühren zugegeben, um das entstandene HNEt₃Cl zu deprotonieren. Es wurde für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand dreimal mit je 10 mL Et₂O gewaschen, um das nicht umgesetzte Amin zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand abermals im Hochvakuum getrocknet. Das als Bishydrochlorid vorliegende Produkt wurde durch die Zugabe von 20 mL 60 %iger KOH-Lösung vollständig deprotoniert und dreimal mit

je 10 mL CH₃CN extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende braune Feststoff wurde mit 50 mL warmen Hexans aufgenommen und nach Zugabe von Aktivkohle gerührt, um evtl. vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Die warme Lösung wurde über Celite filtriert. Das gelbe Produkt wurde aus Hexan kristallisiert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 123 mg (0.48 mmol, 22%).



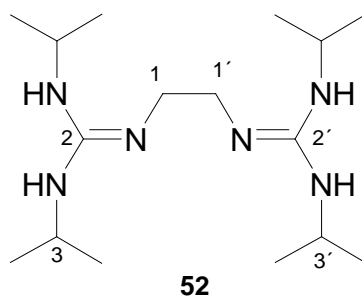
[C₁₂H₂₈N₆] (256.39 g/mol).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 3.80 (s, 4H, H_{1,1'}), 2.57 (s, 12H, NMe₂), 2.53 (s, 12H, NMe₂) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 159.0 (CN₃), 53.7 (C₁), 39.6 (CH₃), 39.30 (CH₃) ppm. EI-MS: *m/z* (%) = 141.0(9) [C₇H₁₅N₃⁺], 128.0(6) [C₆H₁₄N₃⁺], 85.0(1) [C₄H₉N₂⁺].
Elementaranalyse (C, H, N): Berechnet C 56.21%, H 11.01%, N 32.78%; Gefunden C 56.22%, H 11.30%, N 32.58%.

Synthese von 1,2-Bis-(1,1-Isopropylguanidino)ethan (IGE)^[139]

In 30 mL Toluol wurde 0.13 g 1,2-Diaminoethan (2.21 mmol, 1.00 eq.) gelöst. Nach der Zugabe von 0.69 mL *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (0.56 g, 4.43 mmol, 2.00 eq.) wurde die Reaktionslösung für 18 h bei 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das als gelbliches viskoses Öl anfallende Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 484 mg (1.55 mmol, 70%).

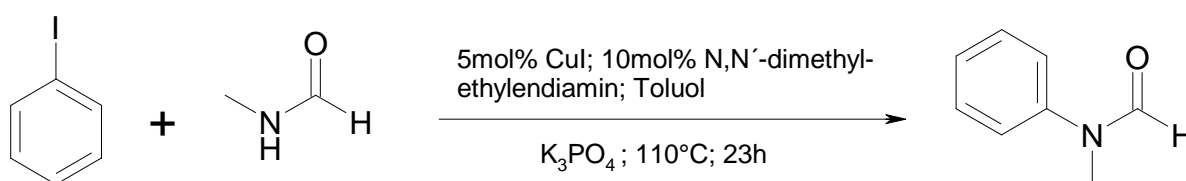


[C₁₆H₃₆N₆] (312.50 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 3.66 (br. s, 4H, H_{3,3'}), 3.25 (br. s, 4H, H_{1,1'}), 1.08 (br. s, 24H, -CH₃) ppm. Die Protonen an N-Atomen liegen unter den breiten Signalen. **¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):** δ = 151.2 (CN₃), 46.3 (C_{1,1'}), 43.8 (C_{3,3'}), 24.1 (-CH₃) ppm. **EI (70 eV): (m/z) =** 253 [M⁺-C₃H₈N], 169 [M⁺-C₇H₁₆N₃], 157 [M⁺-C₈H₁₈N₃]. **Elementaranalyse (C, H, N):** Berechnet C 61.50%, H 11.61%, N 26.89%. Gefunden C 60.02%, H 11.95%, N 25.82%.

4.8.3.2 Kupferkatalysierte Amidierungsreaktionen von Arylhalogeniden nach Buchwald

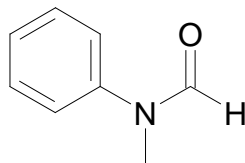
Darstellung von *N*-Methylphenylformamid^[114]



In einer Glovebox wurden 9.60 mg CuI (0.05 mmol, 0.05 eq.) und 425 mg K₃PO₄ extrem sorgfältig entwässert, (2.00 mmol, 2.00 eq.) in ein Schlenkrohr eingewogen. Danach wurden 204.01 mg Iodobenzol (0.25 mL, 1.00 mmol, 1.00 eq.), 70.8 mg *N*-Methylformamid (1.2 mmol, 1.20 eq.) und 11 μ L abs. *N,N'*-dimethylethylenediamin (0.10 mmol, 0.10 eq.) zugegeben und in 30 mL Toluol gelöst. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde bei 110 °C für 23 h gerührt. Die Suspension wurde danach auf RT abgekühlt und über Celite filtriert (Laufmittel 10 mL Essigsäureethylester). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: 10 g Kieselgel; Laufmittelgemisch: CH₂Cl₂/MeOH = 1:4; 15 mL Fraktionen). Das Produkt konnte als farbloses leicht viskoses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 63.18 mg (0.46 mmol, 46%).

R_f -Wert: 0.79 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 1:4$)



N-Methylphenylformamid

[C₈H₉NO] (135.17 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.28$ (s, 1H, HCO), 6.85-6.94 (m, 3H, H_{aromat}), 6.55-6.50 (m, 2H, H_{aromat}), 2.86 (s, 3H, CH₃).

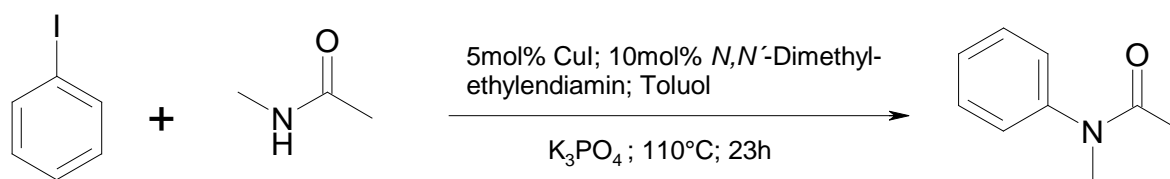
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur kupferkatalysierten Darstellung von N-Methylphenylformamid unter Verwendung von Protonenschwämmen und ethylenverbrückten Guanidinen als Liganden

In einer Glovebox wurden 0.05 mmol CuI (0.05 eq.) und 2 mmol K₃PO₄ (2.00 eq.) in ein Schlenkrohr eingewogen. Danach wurden 1 mmol Iodbenzol (1.00 eq.), 1.2 mmol N-Methylformamid (1.2 eq.) und 0.10 mmol Ligand (0.10 eq.) zugegeben in 30 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 110 °C für 23 h gerührt. Die Suspension wurde danach auf RT abgekühlt und über Celite filtriert (Laufmittel 10 mL Essigsäureethylester). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: 10 g Kieselgel; Laufmittelgemisch: CH₂Cl₂/MeOH = 1:4; 15 mL Fraktionen).

Tabelle 4.3: Eingesetzte Liganden und erhaltene Ausbeuten.

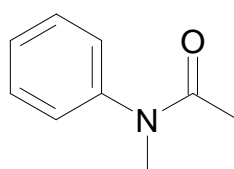
Eingesetzter Liganden	DMEDA	TMGN	DIAN	HMPN	TMGE	IGE
Ausbeute	46%	26%	<5%	----	14%	40%

Darstellung von *N*-Methylphenylacetamid ^[114]



In einer Glovebox wurden 9.89 mg CuI (0.052 mmol, 0.053 eq.) und 424 mg K_3PO_4 (1.99 mmol, 2.03 eq.) in ein Schlenkrohr eingewogen. Danach wurden 201 mg Iodbenzol (0.98 mmol, 1.00 eq.) und 88 mg *N*-Methylacetamid (1.2 mmol, 1.23 eq.) und 11 μ L *N,N'*-dimethylethylenediamin (0.10 mmol, 0.10 eq.) zugegeben und in 30 mL Toluol gelöst. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde bei 110 °C für 23 h gerührt. Die Suspension wurde danach auf RT abgekühlt und über Celite filtriert (Laufmittel 10 mL Essigsäureethylester). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: 10 g Kieselgel; Laufmittelgemisch: Hexan/EA = 5:2; 15 mL Fraktionen). Das Produkt konnte als weißer Feststoff isoliert werden. Ausbeute: 96.5 mg (0.65 mmol, 66%).

R_f -Wert: 0.4 (Hexan/EA = 5:2)



***N*-Methylphenylacetamid**

[C₉H₁₁NO] (149.18 g/mol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.45-7.35 (m, 3H, H_{aromat}), 7.20 (m, 2H, H_{aromat}), 3.29 (s, 3H, NCH₃), 1.91 (s, 3H, OCCH₃) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 170.8 (NCO), 129.74, 127.8, 127.1 (C_{aromat}), 32.2 (NCH₃), 22.3 (OCCH₃) ppm.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur kupferkatalysierten Darstellung von *N*-Methylphenylacetamid unter Verwendung von Protonenschwämmen und ethylenverbrückten Guanidinen als Liganden

In einer Glovebox wurden 0.05 mmol CuI (0.05 eq.) und 2 mmol K₃PO₄ (2.00 eq.) in ein Schlenkrohr eingewogen. Danach wurden 1 mmol Iodbenzol (1.00 eq.), 1.2 mmol *N*-Methylacetamid (1.20 eq.) und 0.10 mmol Ligand (0.10 eq.) zugegeben in 30 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 110 °C für 23 h gerührt. Die Suspension wurde danach auf RT abgekühlt und über Celite filtriert (Laufmittel 10 mL Essigsäureethylester). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: 10 g Kieselgel; Laufmittelgemisch: Hexan/EA = 5:2; 15 mL Fraktionen).

Tabelle 4.4: Eingesetzte Liganden und erhaltene Ausbeuten.

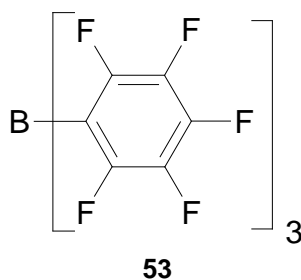
Eingesetzter Liganden	DMEDA	TMGN	DIAN	HMPN	TMGE	IGE
Ausbeute	66%	14%	<5%	<5%	<5%	44%

4.8.4 Heterolytische Wasserstoff-Spaltung mit Lewissäuren und Lewisbasen

4.8.4.1 Darstellung von Tris-(pentafluorophenyl)boran BCF^[156]

In eine Lösung aus 12.96 g Brompentafluorbenzol (52.5 mmol, 3.00 eq.) in 250 mL Pentan wurde 32.9 mL *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 52.5 mmol, 3.00 eq.) bei -78 °C tropfenweise zugegeben (Achtung! Es ist sehr wichtig, dass die Reaktionsmischung sich nicht über -50 °C exotherm erwärmt, zersetzt sich das Zwischenprodukt (Pentafluorophenyllithium) möglicherweise explosionsartig). Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei -78 °C gerührt. In einem anderen Gefäß wurden 30 mL Hexan vorgelegt. In diese Lösung wurden 2.045 g BCl₃ (17.5 mmol, 1.00 eq.) einkondensiert. Diese Lösung wurde rasch in das Reaktionsgemisch gegeben und weitere 3 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam auf RT gebracht und abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Hälfte eingengt. Das weiße Produkt wurde bei -30 °C aus Pentan auskristallisiert.

Ausbeute: 4.93 g (9.63 mmol, 55%).

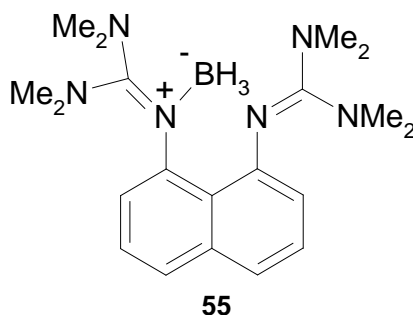


[C₁₈F₁₅B] (511.98 g/mol)

¹⁹F{¹H}-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂): δ = -160.8 (m, 6F, B-*meta*-C₆F₅), -143.8 (br. m, 3F, B-*para*-C₆F₅), -128.1 (br. m, 6F, B-*ortho*-C₆F₅) ppm.

4.8.4.2 Umsetzung von TMGN mit [BH₃·SMe₂]

In einem Schlenkkolben wurde 863 mg **TMGN** (2.43 mmol, 1.00 eq.) in THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 3 mL BH₃·SMe₂-Lösung (6.07 mmol, 2.50 eq, c = 2 mol/L in Heptan) langsam zugetropft. Nach einer Stunde bei -78 °C fiel ein weißer Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 mL THF gewaschen und an der HV-Anlage getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.



[C₂₀H₃₀N₆BH₃] (368.33 g/mol)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 7.58 (d, ³J_{H-H} = 8.31 Hz, 2H; H_{aromat}), 7.43 (dd, ³J_{H-H} = 7.93 Hz, ³J_{H-H} = 7.93 Hz, 2H; H_{aromat}), 6.62 (d, ³J = 7.36 Hz, 2H; H_{aromat}), 2.98 (s, 12H; -CH₃), 2.67 (br. s, 12H, -CH₃), -0.25 (q, ¹J_{B-H} = 81.3 Hz, 3H; ^{3/2}BH₃), -0.25 (sep, ¹J_{B-H} = 27.2 Hz, ³BH₃) ppm. **¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN):** δ = 164.4 (CN₃), 140.5, 127.7, 124.0, 115.8 (C_{aromat}), 41.4, 40.9 (CH₃) ppm. **¹¹B-{¹H}-NMR (128 MHz, CD₃CN):** -38.43 ppm. **¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN):** -38.43 (quin, ¹J_{B-H} = 81.38 Hz, BH₃) ppm. **ESI (MeCN): m/z (%) =** 367.5 [TMGN-BH₂⁺, 100%], 366.5 [27%], 368.5 [23%], 369.5 [3%].

4.8.4.3 Die Stoffmenge des eingeleiteten Wasserstoffes

Annahmen: Die Innenvolumina der Schläuche werden vernachlässigt und außerdem davon ausgegangen, dass sich der Wasserstoff wie ein ideales Gas verhält. Die demnach jeweils eingeleitete Menge an Wasserstoff berechnet sich wie folgt:

Druck im Gesamtvolumen (Line + Reaktionskolben)

$$V_L = 211 \text{ cm}^3; V_K = 40 \text{ cm}^3; V_G = 251 \text{ cm}^3; p_1 = 1 \text{ bar}; R = \text{konst.}; T = \text{konst.}$$

$$p_G \cdot V_G = p_1 \cdot V_L + p_2 \cdot V_K$$

$$p_G \cdot 251 = 1 \cdot 211 + p_2 \cdot 40; \text{ wobei gilt : } p_G = 1 - p_2$$

Daraus folgt :

$$p_G \cdot 251 = 211 + (1 - p_G) \cdot 40$$

$$p_G = 0.86 \text{ bar}$$

Durch die Vergrößerung des Volumens des geschlossenen Systems ist der Gesamtdruck um 0.14 bar niedriger als zuvor. Dementsprechend beträgt bei konstanter Temperatur, konstantem Druck (0.86 bar) und konstantem Volumen (40 cm^3) die eingeleitete Stoffmenge des Wasserstoffes:

$$p_G \cdot V_K = n_{H_2} \cdot R \cdot T; \text{ wobei}$$

$$p_G = 0.86 \text{ bar} = 0.86 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3; V_K = 40 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3; T = 300 \text{ K}; R = 8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$n_{H_2} = 1.41 \text{ mmol bzw. } m = 2.84 \text{ mg.}$$

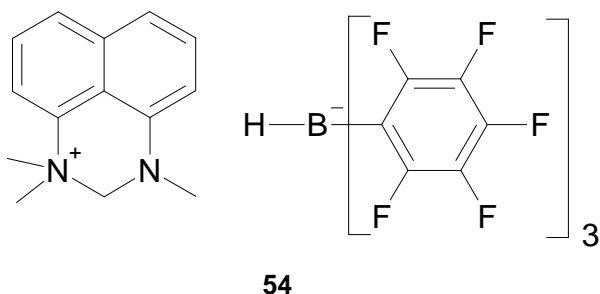
Diese Rechnung beinhaltet verschiedene Fehlerquellen, wie z.B. das Volumen des Systems oder die variable Raumtemperatur. Es soll lediglich gezeigt werden, in welchem Rahmen sich die verwendete Menge an Wasserstoff bewegt.

4.8.4.4 Umsetzung von DMAN mit BCF in Gegenwart von Wasserstoff

In einem ausgeheizten Teflonschlenkkolben wurden 56 mg **DMAN** (0.256 mmol, 1.00 eq.) und 134 mg **BCF** (0.261 mmol, 1.02 eq.) in 10 mL Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wurde gelb. Mit Hilfe des Gaseinleitungsaufbaus (s. Abbildung 2.146) wurde die Reaktionslösung drei Mal entgast und anschließend mit einem 0.86 bar Wasserstoff (ca. 2.84 mg, 1.42 mmol, 5.54 eq.) versetzt und das Reaktionsgefäß zugeschraubt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 12 h bei 80 °C über Nacht erhitzt. Danach wurde klare gelbe

Reaktionslösung an der HV-Analge eingeeengt. Der Rückstand wurde dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und an der HV-Anlage getrocknet.

Ausbeute: 131 mg (0.179 mmol, 70%).



[C₁₄H₂₁N₂][HBC₁₈F₁₅] (730.33 g/mol)

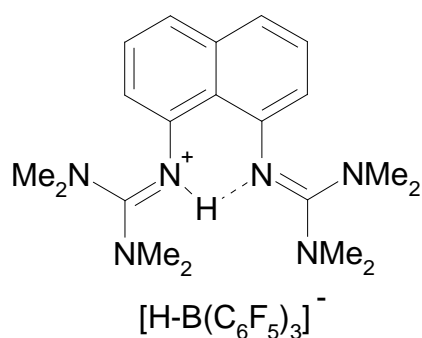
¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.07-8.02 (m, 1H, H_{aromat}), 7.64-7.61 (m, 4H, H_{aromat}), 7.05- 7.03 (d, ³J = 7.17 Hz, 1H; H_{aromat}), 4.75 (s, 2H, NCH₂N), 3.63-3.44 (br. s, 6H; -CH₃), 3.32 (s, 3H, CH₃) ppm. (H-BR₃-Signal liegt unter breiten Singulett der Methylgruppen) **¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂):** δ = -25.92 (d, ¹J_{B-H} = 89 Hz, B-H) ppm. **¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂):** δ = -25.94 (s, B-H) ppm. **¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂):** δ = -167.3 (m, 6F, HB-*meta*-C₆F₅), -164.2 (t, 3F, HB-*para*-C₆F₅), -134.0 (m, 6F, HB-*ortho*-C₆F₅) ppm.

Literatur:^[158] ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.0-8.1 (m, 1H, H_{aromat}), 7.6-7.8 (m, 4H, H_{aromat}), 7.08 (dd, 1H, ¹J_{H-H} = 1.8 Hz, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, H_{aromat}), 4.76 (s, 2H, NCH₂N), 3.68 (br q, 1H, ¹J_{B-H} = 89 Hz, -BH), 3.36 (s, 3H, CH₃), 3.57 (br s, 6H, CH₃) ppm. **¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, 298 K):** δ = -25.25 (d, ¹J_{B-H} = 89 Hz, -BH) ppm.

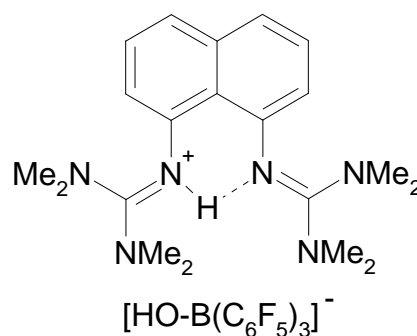
4.8.4.5 Umsetzung von TMGN mit BCF und H₂ in Toluol bei RT

In einem ausgeheizten Teflonschlenkkolben wurden 222 mg **TMGN** (0.626 mmol, 1.00 eq.) und 323 mg **BCF** (0.630 mmol, 1.00 eq.) in 10 mL Toluol gelöst. Die Reaktionslösung verfärbte sich rot. Mit Hilfe des Gaseinleitungsaufbaus (s. Abbildung 2.146) wurde die Reaktionslösung drei Mal entgast und anschließend mit einem 0.86 bar Wasserstoff (ca. 2.84 mg, 1.42 mmol, 2.30 eq.) versetzt und das Reaktionsgefäß zugeschraubt. Die Reaktionslösung wurde dabei gelb. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurden zwei Phasen beobachtet, eine braune ölige Phase und eine gelbe klare flüssige Phase. Die braune ölige Phase wurde von der gelben Phase abgetrennt

und beide an der HV-Anlage separat eingengt. Die gelbe Phase hinterließ einen grau-weißen Feststoff. Dieser Feststoff wurde dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und an der HV-Anlage getrocknet. Der grau-weiße Feststoff wog 316 mg. Weiterhin hinterließ die braune ölige Phase einen braunen Feststoff. Die NMR-Untersuchungen zeigten, dass dieser Feststoff überwiegend aus Produkt **B 57** bestand.

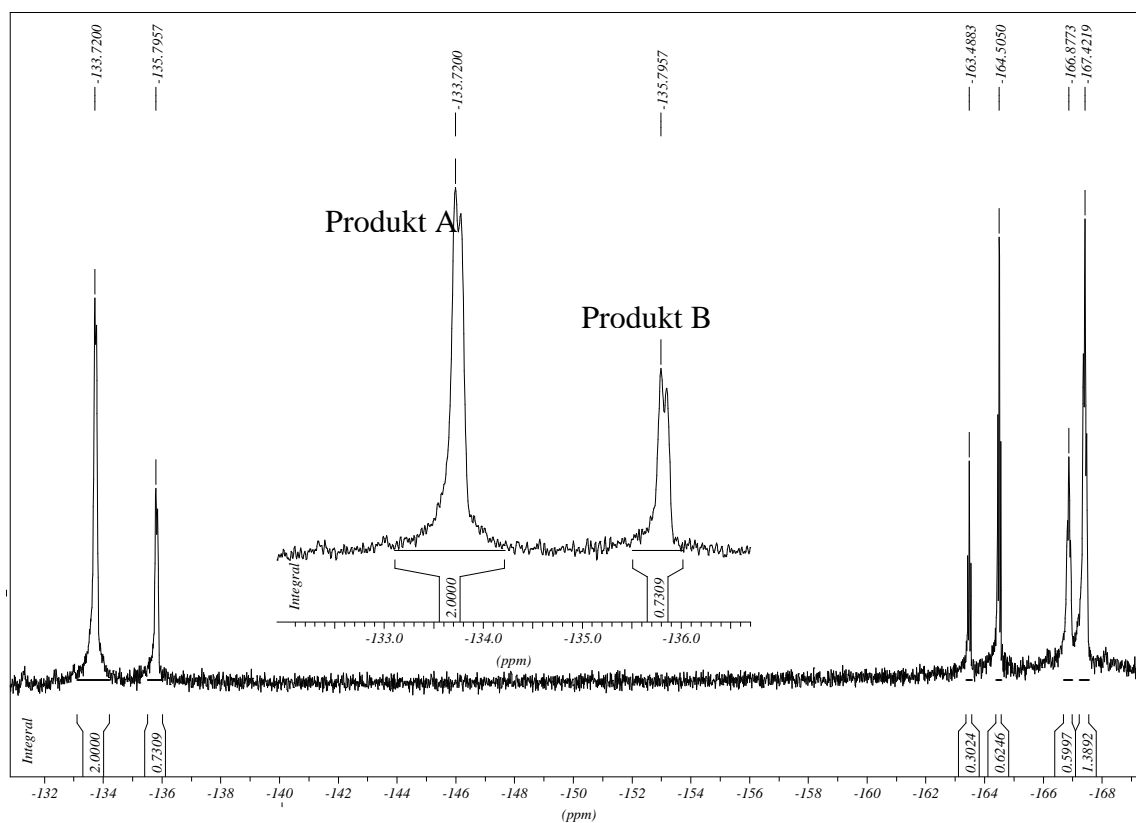


Produkt A, 868 g/mol
56



Produkt B, 884 g/mol
57

Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung des weiß grauen Feststoffes ergibt ein Signalverhältnis der *ortho*-Fluoratome der beiden Produkte beträgt 2 zu 0.73 (A:B).



Spektroskopisch ermittelte Ausbeute:

$$\frac{A}{B} = \frac{2}{0.73} \Rightarrow 2 \cdot B = A \cdot 0.73 \Rightarrow B = \frac{A \cdot 0.73}{2}$$

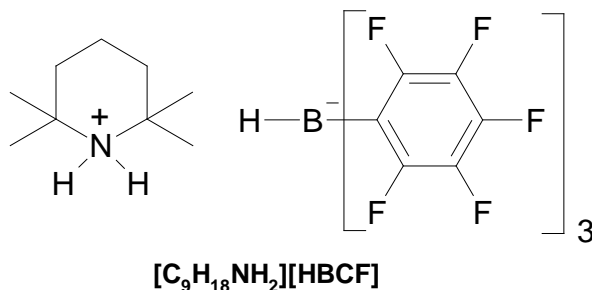
$$A + B = 316 \text{ mg} \Rightarrow A + \frac{A \cdot 0.73}{2} = 316 \text{ mg}$$

$$\text{Ausbeute}(A) = 231.5 \text{ mg} (0.266 \text{ mmol}, \%73.3) \quad B = 84.5 \text{ mg}$$

Produkt A (56):

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -27.89$ (s, B-H) ppm. ^{11}B -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -27.89$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 87.64$ Hz, B-H) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -167.4$ (m, 6F, HB-*meta*- C_6F_5), -164.5 (t, 3F, HB-*para*- C_6F_5), -133.7 (m, 6F, HB-*ortho*- C_6F_5) ppm. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 16.09$ – 14.40 (br. s, 1 H; -NH), 7.51 – 7.26 (br. m, 4H; H_{aromat}), 6.43 (br. s, 2H; H_{aromat}), 3.93 – 3.25 (br. q, $^1J = 92.5$ Hz, 1H; -BH), 2.88 (s, 24H; - CH_3) ppm.

Literatur:^[155]



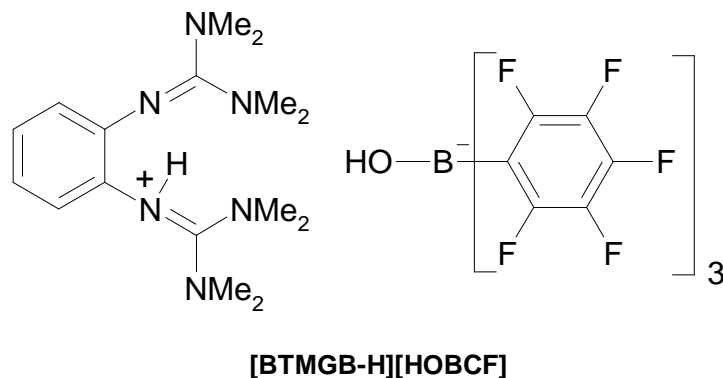
^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 4.32$ (br. t, 2H, $^1J_{\text{N-H}} = 43$ Hz, - NH_2), 3.74 (br. q, 1H, $^1J_{\text{B-H}} = 76$ Hz, -BH), 0.80 (m, 2H, - CH_2), 0.71 (m, 4H, CH_2), 0.59 (s, 12H, - CH_3) ppm. ^{11}B -NMR (C_6D_6 , 128 MHz): $\delta = -24.13$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 75$ Hz) ppm. ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282 MHz): $\delta = -133.55$ (d, 6F, *ortho*- C_6F_5), -162.48 (t, 3F, *para*- C_6F_5), -166.22 (m, 6F, *meta*- C_6F_5) ppm.

Produkt B (57):

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -6.38$ (s, B-OH) ppm. ^{11}B -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -6.38$ (s, B-OH) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -166.9$ (m, 6F, HOB-*meta*- C_6F_5), -163.5 (t, 3F, HOB-*para*- C_6F_5), -135.8 (m, 6F, HOB-*ortho*- C_6F_5) ppm. ^1H

NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 16.09 – 14.4 (br. s, 1 H; NH), 7.51-7.26 (br. m, 4H; H_{aromat}), 6.43 (br. s, 2H; H_{aromat}), 2.88 (s, 24H; -CH₃), 1.60 (br. s, 1H, -B-OH) ppm.

Literatur:^[164]

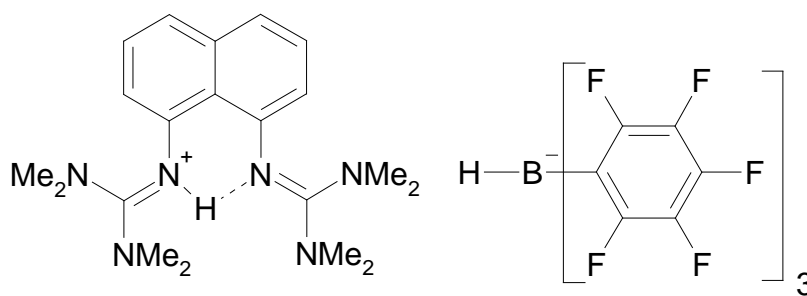


¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN): δ = 6.95–6.92 (m, 2 H), 6.71–6.68 (m, 2 H), 2.78 (s, 24H, CH₃) ppm. **¹³C-NMR (100.56 MHz, CD₃CN):** δ = 160.87, 137.51, 123.88, 122.07, 40.19 (CH₃) ppm. **¹¹B-NMR (128.30 MHz, CD₃CN):** δ = -3.95 ppm. **¹⁹F-NMR (376.23 MHz, CD₃CN):** δ = -135.54, -161.70, -165.66 ppm.

4.8.4.6 Umsetzung von TMGN mit BCF und H₂ in Toluol bei 80 °C

In einem ausgeheizten Teflonschlenkkolben wurden 140 mg **TMGN** (0.394 mmol, 1.05 eq) und 191 mg (0.373 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Toluol gelöst. Die Reaktionslösung verfärbte sich rot. Mit Hilfe des Gaseinleitungsaufbaus (s. Abbildung 2.146) wurde die Reaktionslösung drei Mal entgast und anschließend mit einem 0.86 bar Wasserstoff (ca. 2.84 mg, 1.42 mmol, 3.69 eq.) versetzt und das Reaktionsgefäß zugeschraubt. Die Reaktionslösung wurde dabei gelb. Anschließend wurde die Reaktionslösung 12 h bei 80 °C über Nacht erhitzt. Danach wurde klare gelbe Reaktionslösung an der HV-Anlage eingengt. Der Rückstand wurde dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und an der HV-Anlage getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 320 mg (0368 mmol, 93%)



56

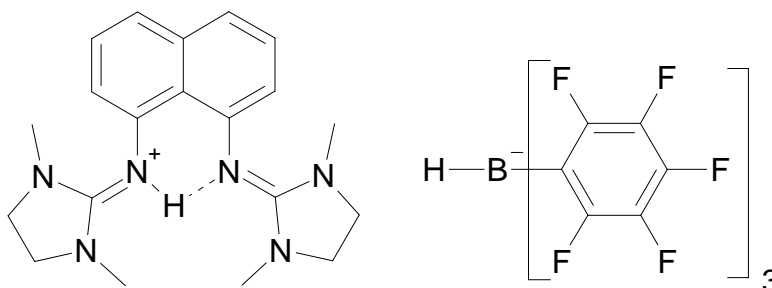
[C₂₀H₃₁N₆][HBC₁₈F₁₅] (868.50 g/mol)

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.93 (s br, 1H; NH), 7.45 (d, ³J_{H-H} = 8.05 Hz, 2H; H_{aromat}), 7.36 (dd, ³J_{H-H} = 8.05; Hz, ³J_{H-H} = 8.05 Hz, 2H; H_{aromat}), 6.46 (d, ³J = 7.32 Hz, 2H; H_{aromat}), 3.93-3.25 (br. q, ¹J_{B-H} = 92.45 Hz, 1H; BH), 2.89 (s, 24H; -CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 159.9 (CN₃), 142.9, 137.3, 126.7, 123.2, 114.2 (C_{aromat}), 40.6 (CH₃) ppm. ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂): δ = -25.92 (d, ¹J_{B-H} = 93.9 Hz, B-H) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂): δ = -25.94 (s, B-H) ppm. ¹⁹F{¹H}-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂): δ = -167.4 (m, 6F, HB-*meta*-C₆F₅), -164.5 (t, 3F, HB-*para*-C₆F₅), -133.7 (m, 6F, HB-*ortho*-C₆F₅) ppm. ESI (MeCN): *m/z* (% , positiv) = 355 [TMGN-H⁺]; *m/z* (% , negativ) = 513 [H-BCF]. Elementaranalyse (C, H, N): Berechnet C 52.55%, H 3.71%, N 9.68%; Gefunden C 52.36%; H 4.22%; N 10.21%.

4.8.4.7 Umsetzung von DMEGN mit BCF und H₂ in Toluol bei 80 °C

Die Reaktion wurde gemäß Kapitel 4.8.4.6 durchgeführt.

Ausbeute: Quantitativ.



58

[C₂₀H₂₇N₆][HBC₁₈F₁₅] (864.50 g/mol)

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.12 (s br, 1H; NH), 7.43-7.30 (m, 4H; H_{aromat}), 6.74 (m, 2H; H_{aromat}), 3.63 (br. s, 2H; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.60 (br. s, 6H; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 2.83 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.75 (s, 6H, $-\text{CH}_3$) ppm. **^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2):** δ = 150.3 (CN_3), 149.5, 137.0, 126.4, 124.5, 120.9, 116.7 (C_{aromat}), 49.1 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 35.4 (CH_3) ppm. **^{11}B -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2):** δ = -25.92 (d, $^1J_{\text{B-H}} = 93.90$ Hz, B-H) ppm. **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2):** δ = -25.94 (s, B-H) ppm. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376 MHz, CD_2Cl_2):** δ = -167.4 (m, 6F, HB-*meta*- C_6F_5), -164.5 (t, 3F, HB-*para*- C_6F_5), -133.7 (m, 6F, HB-*ortho*- C_6F_5) ppm. **ESI (MeCN): m/z (% , positiv) = 351 [DMEGN- H^+] (100%); m/z (% , negativ) = 513 [H-BCF $^-$] (100%).**
Elementaranalyse (C, H, N): Berechnet C 52.80%, H 3.26%, N 9.63%; Gefunden C 52.35%; H 3.75%; N 9.63%.

4.8.4.8 Umsetzung von TMGN-BH $_3$ mit Wasserstoff in Toluol

Das **TMGN-BH $_3$** -Addukt (Kapitel 4.8.4.2) wurde gemäß Kapitel 4.8.4.6 umgesetzt. Die weiße Reaktionssuspension in Toluol wurde am Ende der Reaktion gelb und die Reaktion wurde gemäß Kapitel 4.8.4.6 aufgearbeitet. Es wurde ein gelber Feststoff isoliert, aber es konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

5. Anhang

5.1 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
δ	chemische Verschiebung
abs.	absolut
APAN	1,8-Bis-(azaphosphatranazyl)naphthalin
APCI-MS	Atmospheric-Pressure-Chemical-Ionisation-Massenspektrometrie
BCF	Tris-(pentafluorophenyl)boran
ber.	berechnet
BTMGB	1,2-Bis-(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol
BTMGDMP	1,3-Bis-(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)-2,2-dimethylpropan
BTMGP	1,3-Bis-(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)propan
d	Dublett
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett von Dubletts
DFT	Density functional theory (Dichtefunktionaltheorie)
DIAN	1,8-Bis-(1,3-dimethyl-1,3-imidazol-2-ylidenamino)naphthalin
[DIAN-H] ⁺	Konjugierte Säure von DIAN
DMAN	1,8-Bis-(dimethylamino)naphthalin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMEDA	<i>N,N'</i> -Dimethylethylendiamin
DMEGN	1,8-Bis-(dimethylethylenguanidino)naphthalin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Pyramidalisierungsgrad
EI-MS	Elektronenstoßionisationsmassenspektrometrie
ESI-MS	Elektrospray-Ionisierungsmassenspektrometrie
Et	Ethyl
G	Einwaage
gesätt.	gesättigt
h	Stunde

HMDS	Hexamethyldisilazan
HMPN	1,8-Bis-(hexamethyltriaminophosphazanyl)naphthalin
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin
H-TMG	<i>N, N, N', N'</i> -Tetramethylguanidin
IGE	1,2-Bis-(1,3-diisopropylguanidino)ethan
IHB	Intramolekulare hydrogen bond
ImN-CH ₂ -CH ₂ -ImN	1,2-Bis-(1',3'-dimethylimidazolin-2'-iminato)ethan
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LM	Lösungsmittel
M	Molmasse
m	Multipllett
Me	Methyl
Me ₃ SiTMG	<i>N</i> -Trimethylsilyl-(<i>N, N', N', N'</i> -tetramethyl)guanidin
MeCN	Acetonitril
MeOAc	Methylacetat
(<i>S,S</i>)-MPSIN	1,8-Bis((<i>S</i>)- <i>S</i> -methyl- <i>S</i> -phenylsulfoximino)naphthalin
[(<i>S,S</i>)-MPSIN-H] ⁺	Konjugierte Säure von MPSIN
MeTren	Tris-[2-(methylamino)ethyl]amin
MHz	Megahertz
MTBD	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene
MTBE	Methyl- <i>t</i> -butylether
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
(Me ₂ N) ₃ P=NH	Tris-(dimethylamino)iminophosphoran
(Me ₂ N) ₃ P=NH · HBF ₄	Tris-(dimethylamino)phosphoraniminiumhydrotetrafluoroborat
(TMG) ₃ P=NH	Tris-(tetramethylguanidino)iminophosphoran
(TMG) ₃ P=NH · HBF ₄	Tris-(tetramethylguanidino)phosphoraniminium-hydrotetrafluoroborat
PA	Protonenaffinität
ppm	parts per Million
q	Quartett
QQ	Chinolino[7,8- <i>h</i>]chinolin
QQ-Cl ₂	4,9-Dichlorchinolino-[7,8,- <i>h</i>]chinolin

quin	Quintett
R_f	Retarding-front oder Relate to front
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sep	Septett
t	Triplett
TfO ⁻	Triflat
THF	Tetrahydrofuran
TMG	Tetramethylguanidin
TMGE	1,2-Bis-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethan
TMGN	1,8-Bis-(tetramethylguanidino)naphthalin
[TMGN-H] ⁺	Konjugierte Säure von TMGN
TMGPN	1,8-Bis-[(tris-(tetramethylguanidino)phosphazeny)]naphthalin
Tol	Toluol
tren	Tris-(2-aminoethyl)amin
Tren(TM ₃ G)	Tris-(tetramethylguanidino)tren
TTMGME	1,1,1-Tris-[(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)methyl]ethan
UV-VIS	Ultra Violet-Visible
vgl.	vergleiche

5.2 Datensammlungen und Verfeinerungen der Kristallstrukturanalyse

DIAN (5)

Kristallograph	: Dr. K. Harms	
Identification code	r20a	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.21 x 0.15 x 0.09 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 7.7379(9) Å	α = 90°.
	b = 13.8792(11) Å	β = 99.802(8)°.
	c = 16.7942(16) Å	γ = 90°.
Volume	1777.3(3) Å ³	
Cell determination	10144 peaks with Theta 1.9 to 26°.	
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₂ N ₆	
Formula weight	346.44	
Density (calculated)	1.295 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹	
F(000)	736	
Data collection:		
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.91 to 25.00°.	
Index ranges	-9<=h<=8, -16<=k<=16, -19<=l<=19	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Solution and refinement:		
Reflections collected	17602	
Independent reflections	3124 [R(int) = 0.0506]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %	
Observed reflections	2010[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	3124	
Extinction coefficient	X = 0.0088(8)	
Absorption correction	None	
Largest diff. peak and hole	0.130 and -0.126 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Located, isotropic refinement	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 2.1, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	3124 / 0 / 324	
Goodness-of-fit on F ²	0.851	
R index (all data)	wR2 = 0.0670	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0315	

[DIAN-H]PF₆ (13)

Kristallograph : Dr. K. Harms

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

r34

prism, yellow

0.45 x 0.15 x 0.12 mm³

Monoclinic

P 2₁/n

Z = 4

a = 9.2788(7) Å

α = 90°.

b = 10.8539(6) Å

β = 97.321(6)°.

c = 22.1669(15) Å

γ = 90°.

Volume

2214.3(3) Å³

Cell determination

22137 peaks with Theta 1.8 to 26.2°.

Empirical formula

C₂₀ H₂₃ F₆ N₆ P

Formula weight

492.41

Density (calculated)

1.477 Mg/m³

Absorption coefficient

0.195 mm⁻¹

F(000)

1016

Data collection:

Diffractometer type

IPDS2

Wavelength

0.71073 Å

Temperature

193(2) K

Theta range for data collection

1.85 to 26.23°.

Index ranges

-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 27

Data collection software

STOE WinXpose (X-Area)

Cell refinement software

STOE WinCell (X-Area)

Data reduction software

STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected

31620

Independent reflections

4456 [R(int) = 0.0415]

Completeness to theta = 25.00°

99.9 %

Observed reflections

3320 [I > 2σ(I)]

Reflections used for refinement

4456

Extinction coefficient

X = 0.0143(16)

Absorption correction

Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission

1.0134 and 0.8764

Largest diff. peak and hole

0.276 and -0.181 e.Å⁻³

Solution

Direct methods

Refinement

Full-matrix least-squares on F²

Treatment of hydrogen atoms

Located, isotropic refinement

Programs used

Sir-97

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 2.1, STOE IPDS2 software

Data / restraints / parameters

4456 / 0 / 428

Goodness-of-fit on F²

1.029

R index (all data)

wR2 = 0.1109

R index conventional [I > 2σ(I)]

R1 = 0.0385

(S,S)-MPSIN (4)

Kristallograph : Dr. K. Harms

Identification code

mpsin

Habitus, colour

prism, colourless

Crystal size

0.60 x 0.21 x 0.15 mm³

Crystal system

Orthorhombic

Space group

P 2₁ 2₁ 2₁

Z = 4

Unit cell dimensions

a = 10.8487(7) Å

α = 90°.

b = 12.8407(8) Å

β = 90°.

c = 19.7263(12) Å

γ = 90°.

Volume

2748.0(3) Å³

Cell determination

8000 peaks with Theta 2.2 to 25°.

Empirical formula

C₂₈ H₂₈ N₄ O₂ S₂

Formula weight

516.66

Density (calculated)

1.249 Mg/m³

Absorption coefficient

0.225 mm⁻¹

F(000)

1088

Data collection:

Diffractometer type

IPDS1

Wavelength

0.71073 Å

Temperature

193(2) K

Theta range for data collection

2.14 to 25.93°.

Index ranges

-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 24

Data collection software

STOE Expose

Cell refinement software

STOE Cell

Data reduction software

STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected

14091

Independent reflections

5315 [R(int) = 0.0380]

Completeness to theta = 25.00°

99.9 %

Observed reflections

3733 [I > 2σ(I)]

Reflections used for refinement

5315

Absorption correction

Gaussian

Max. and min. transmission

0.9783 and 0.9201

Flack parameter (absolute struct.)

-0.03(5)

Largest diff. peak and hole

0.162 and -0.195 e.Å⁻³

Solution

Direct methods

Refinement

Full-matrix least-squares on F²

Treatment of hydrogen atoms

Located, mixture of isotr. and restr. ref.

Programs used

SIR92 (Giacovazzo et al, 1993)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 3.1, STOE IPDS1 software

Data / restraints / parameters

5315 / 40 / 415

Goodness-of-fit on F²

0.797

R index (all data)

wR2 = 0.0567

R index conventional [I > 2σ(I)]

R1 = 0.0317

[MPSIN-H]BF₄ (18)

Kristallograph : Dr. K. Harms

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 24.99°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Absorption correction

Max. and min. transmission

Flack parameter (absolute struct.)

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms
model

Programs used

Data / restraints / parameters

Goodness-of-fit on F²

R index (all data)

R index conventional [I > 2σ(I)]

np84

plate, colourless

0.42 x 0.09 x 0.02 mm³

Orthorhombic

P 2₁ 2₁ 2₁

Z = 4

a = 8.0164(5) Å

α = 90°.

b = 9.7475(6) Å

β = 90°.

c = 35.671(3) Å

γ = 90°.

2787.3(3) Å³

6141 peaks with Theta 2.2 to 24.4°.

C₂₅ H₂₅ B Cl₂ F₄ N₂ O₂ S₂

607.30

1.447 Mg/m³0.436 mm⁻¹

1248

IPDS1

0.71073 Å

193(2) K

2.17 to 24.99°.

-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -42 ≤ l ≤ 36

STOE Expose

STOE Cell

STOE Integrate

13764

4898 [R(int) = 0.0666]

99.9 %

2460 [I > 2σ(I)]

4898

Gaussian

0.99 and 0.9051

-0.02(9)

0.345 and -0.308 e.Å⁻³

Direct methods

Full-matrix least-squares on F²

C-H calc., riding model, N-H located, riding

SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 3.1, STOE IPDS1 software

4898 / 0 / 345

0.702

wR2 = 0.0658

R1 = 0.0428

P₂-Naphthalin (38) :

Kristallograph : Dr. K. Harms

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

np85c

prism, light yellow

0.42 x 0.12 x 0.03 mm³

Monoclinic

P 2₁/c

Z = 4

a = 13.5998(13) Å

α = 90°.

b = 9.8593(6) Å

β = 101.703(8)°.

c = 33.252(4) Å

γ = 90°.

Volume

4365.9(7) Å³

Cell determination

5652 peaks with Theta 1.3 to 21°.

Empirical formula

C₃₀ H₆₈ N₁₈ O P₄

Formula weight

820.90

Density (calculated)

1.249 Mg/m³

Absorption coefficient

0.221 mm⁻¹

F(000)

1768

Data collection:

Diffractometer type

IPDS2

Wavelength

0.71073 Å

Temperature

100(2) K

Theta range for data collection

1.25 to 25.00°.

Index ranges

-16 ≤ h ≤ 16, -10 ≤ k ≤ 11, -39 ≤ l ≤ 39

Data collection software

STOE WinXpose (X-Area)

Cell refinement software

STOE WinCell (X-Area)

Data reduction software

STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected

33975

Independent reflections

7658 [R(int) = 0.2034]

Completeness to theta = 25.00°

99.7 %

Observed reflections

2224 [I > 2σ(I)]

Reflections used for refinement

7658

Absorption correction

None

Largest diff. peak and hole

0.257 and -0.201 e.Å⁻³

Solution

direct/ difmap

Refinement

Full-matrix least-squares on F²

Treatment of hydrogen atoms

geom, O-H difmap, mixed

Programs used

SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 3.1, STOE IPDS2 software

Data / restraints / parameters

7658 / 599 / 630

Goodness-of-fit on F²

0.742

R index (all data)

wR2 = 0.1261

R index conventional [I > 2σ(I)]

R1 = 0.0570

[(TMGN)BeCl₂] (44) :

Kristallograph : Prof. Dr. B. Neumüller

Identification code	su1	
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₀ Be Cl ₂ N ₆	
Formula weight	434.41	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 11.135(1) Å	∠ = 90°.
	b = 11.064(1) Å	∠ = 93.67(1)°.
	c = 17.945(2) Å	∠ = 90°.
Volume	2206.2(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.308 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.313 mm ⁻¹	
F(000)	920	
Crystal size	0.25 x 0.12 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.83 to 26.02°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	25621	
Independent reflections	4312 [R(int) = 0.0784]	
Completeness to theta = 26.02°	99.1 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	1.0 and 0.89	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4312 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F ²	0.782	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0538	
R indices (all data)	R1 = 0.0694, wR2 = 0.0590	
Largest diff. peak and hole	0.219 and -0.169 e.Å ⁻³	

[(TMGN)CuI] (47) :

Kristallograph : Dr. K. Harms

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

a08-1

quaderfoermig, hellgelb

0.27 x 0.15 x 0.05 mm³

Orthorhombic

P 21 21 21

Z = 4

a = 9.8696(5) Å

 $\alpha = 90^\circ$.

b = 11.1186(7) Å

 $\beta = 90^\circ$.

c = 20.7101(12) Å

 $\gamma = 90^\circ$.

Volume

2272.6(2) Å³

Cell determination

23805 peaks with Theta 1.9 to 26.2°.

Empirical formula

C₂₀ H₃₀ Cu I N₆

Formula weight

544.94

Density (calculated)

1.593 Mg/m³

Absorption coefficient

2.337 mm⁻¹

F(000)

1096

Data collection:

Diffractometer type

IPDS2

Wavelength

0.71073 Å

Temperature

193(2) K

Theta range for data collection

1.97 to 26.26°.

Index ranges

-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 25

Data collection software

STOE WinXpose (X-Area)

Cell refinement software

STOE WinCell (X-Area)

Data reduction software

STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected

19694

Independent reflections

4548 [R(int) = 0.0275]

Completeness to theta = 25.00°

100.0 %

Observed reflections

4148 [I > 2σ(I)]

Reflections used for refinement

4548

Extinction coefficient

X = 0.0007(2)

Absorption correction

Integration

Max. and min. transmission

0.9131 and 0.6139

Flack parameter (absolute struct.)

-0.004(13)

Largest diff. peak and hole

0.357 and -0.387 e.Å⁻³

Solution

Direct methods

Refinement

Full-matrix least-squares on F²

Treatment of hydrogen atoms

Calculated, fixed isotropic U's

Programs used

SIR92 (Giacovazzo et al, 1993)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 2.1, STOE IPDS2 software

Data / restraints / parameters

4548 / 0 / 262

Goodness-of-fit on F²

0.991

R index (all data)

wR2 = 0.0471

R index conventional [I > 2σ(I)]

R1 = 0.0206

[(TMGN)CuBr] (48) :

Kristallograph : Dr. K. Harms

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 25.00°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Absorption correction

Max. and min. transmission

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms

Programs used

Data / restraints / parameters

Goodness-of-fit on F²

R index (all data)

R index conventional [I > 2σ(I)]

jtia01

prism, yellow

0.21 x 0.12 x 0.12 mm³

Monoclinic

P 2₁/n

Z = 4

a = 11.1514(8) Å

α = 90°.

b = 11.2524(8) Å

β = 95.857(9)°.

c = 17.7584(15) Å

γ = 90°.

2216.7(3) Å³

8000 peaks with Theta 2.1 to 25°.

C₂₀ H₃₀ Br Cu N₆

497.95

1.492 Mg/m³2.805 mm⁻¹

1024

IPDS1

0.71073 Å

193(2) K

2.15 to 25.00°.

-13 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21

STOE Expose

STOE Cell

STOE Integrate

14800

3895 [R(int) = 0.0569]

100.0 %

2520 [I > 2σ(I)]

3895

Semi-empirical from equivalents

0.6707 and 0.6331

0.596 and -0.386 e.Å⁻³

Direct methods

Full-matrix least-squares on F²

Calculated, riding, U(H)=1.2/1.5*Ueq(C)

SIR2004 (Giacovazzo et al, 2004)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 3.1, STOE IPDS software

3895 / 0 / 261

0.813

wR2 = 0.0673

R1 = 0.0313

[(TMGN)CuCl] (49) :

Kristallograph : Dr. K. Harms

Identification code	itaa	
Habitus, colour	prism, yellow	
Crystal size	0.30 x 0.18 x 0.09 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 9.7874(8) Å	α = 90°.
	b = 11.3384(7) Å	β = 100.545(10)°.
	c = 22.822(2) Å	γ = 90°.
Volume	2489.8(3) Å ³	
Cell determination	8000 peaks with Theta 2 to 25°.	
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₀ Cl Cu N ₆ , CH ₃ CN	
Formula weight	494.54	
Density (calculated)	1.319 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.007 mm ⁻¹	
F(000)	1040	
Data collection:		
Diffractometer type	IPDS1	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.01 to 25.00°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 27	
Data collection software	STOE Expose	
Cell refinement software	STOE Cell	
Data reduction software	STOE Integrate	
Solution and refinement:		
Reflections collected	15608	
Independent reflections	4391 [R(int) = 0.0465]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Observed reflections	2841 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	4391	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8352 and 0.8216	
Largest diff. peak and hole	0.353 and -0.224 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Geometrical, U(H)=1.2/1.5*Ueq(C)	
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS1 software	
Data / restraints / parameters	4391 / 0 / 288	
Goodness-of-fit on F ²	0.831	
R index (all data)	wR2 = 0.0613	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0297	

[(TMGN)H][HBCF] (56) :

Kristallograph : Dr. K. Harms

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 25.00°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Extinction coefficient

Absorption correction

Max. and min. transmission

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms

Programs used

Data / restraints / parameters

Goodness-of-fit on F²

R index (all data)

R index conventional [I > 2σ(I)]

nk68b

plate, colourless

0.40 x 0.20 x 0.05 mm³

Triclinic

P -1

Z = 2

a = 11.2672(6) Å

α = 110.478(4)°.

b = 12.6321(7) Å

β = 104.253(4)°.

c = 14.2806(7) Å

γ = 91.853(4)°.

1829.70(17) Å³

12528 peaks with Theta 1.6 to 25°.

C₃₈ H_{32.11} B F₁₅ N₆ O_{0.11}

870.27

1.580 Mg/m³0.148 mm⁻¹

886

IPDS2

0.71073 Å

100(2) K

1.58 to 25.00°.

-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16

STOE WinXpose (X-Area)

STOE WinCell (X-Area)

STOE WinIntegrate (X-Area)

13891

6396 [R(int) = 0.0304]

99.5 %

4329 [I > 2(I)]

6396

X = 0.0041(4)

Semi-empirical from equivalents

0.9926 and 0.9430

0.181 and -0.185 e.Å⁻³

direct/ difmap

Full-matrix least-squares on F²

Calculated, riding, NH located and refined

Sir-92

SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)

Diamond 3.1, STOE IPDS2 software

6396 / 0 / 563

0.834

wR2 = 0.0568

R1 = 0.0285

6. Literaturverzeichnis

- [1] M. Kiessel, H. Hönig, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 380-392.
- [2] H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* **1972**, 558.
- [3] H. Oediger, F. Möller, K. Eiter, *Synthesis* **1972**, 591-598.
- [4] D.H.R. Barton, J.D. Elliot, S.D. Géro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1* **1982**, 2085-2090.
- [5] P.S. Bowman, W.R.S. Steele, D.R. Winterman, R.W. Alder, *Chem. Com.* **1968**, 723-724.
- [6] Guano ist ein feinkörniges Gemenge verschiedener Calciumphosphate wie *Brushit* ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), *Monetit* (CaHPO_4), *Whitlockit* ($\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe})[\text{HPO}_4/(\text{PO}_4)_6]$) sowie verschiedener Apatite, Nitrate und organischer Verbindungen. Es entsteht aus den flüssigen Exkrementen von Seevögeln wie den Pinguinen oder Kormoranen durch Einwirkung auf Kalkstein (Quelle: M. Okrusch, S. Matthes, *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde* 7. Auflage, Springer, Berlin, **2005**).
- [7] Lehrbücher: Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Berlin-New York, **2007**, 102. Auflage; Beyer, Walter, *Lehrbuch der Organische Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart-Leipzig, **1998**, 23. Auflage; Christen, Vögtle, *Organische Chemie -Von den Grundlagen zur Forschung-*, Verlag Sauerländer Aarau-Frankfurt a. M.-Salzburg, **1992**, 2. Auflage; Clyden, Greeves, Warren und Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**; R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, **2004**, 3. Auflage.
- [8] P.A.S. Smith, *The Chemistry in Open Chain Nitrogen Compounds*, New York, **1965**, Vol. 1, 233-290.
- [9] R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1214-1226.
- [10] a) F. Hibbert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1974**, 1862-1866; b) R.W. Alder, N.C. Goode, N. Miller, K.P.P. Hunte, H.J. Robbins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 89-90; c) F. Hibbert, K.P.P. Hunte, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1895-1890; d) R.W. Alder, N.C. Goode, N. Miller, M.R. Bryce, J.Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2840-2847; e) R.W. Alder, N.C. Goode, M.R. Bryce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 477-483.
- [11] T. Barth, C. Krieger, F.A. Neugebauer, H.A. Staab, *Angew. Chem.* **1991**, *103*(8), 1006-1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*(8), 1028-1030.
- [12] a) H.A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*(9), 748-749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, *22*, 731-732. b) H.A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.*

-
- 1988**, 29(5), 1905-1908. c) T. Saupe, C. Krieger, H.A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 451-453; *Angew. Chem.* **1986**, 98(5), 460-462. d) R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1165-1167; *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1210-1212.
- [13] A.L. Lamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, *J. Mol. Struct.* **1994**, 328, 297-323.
- [14] A. F. Pozharskii, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, 67, 1-24.
- [15] V. Raab, J. Kipke, R.M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8(7), 1682-1693.
- [16] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Chem. Eur. J.* **2001**, 8(7), 1694-1702.
- [17] V. Raab, K. Harms, B. Kovačević, Z. B. Maksić, J. Sundermeyer, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8790-8797.
- [18] a) *Tables of Rate and Equilibrium Constants of Heterolytic Organic Reactions*; Palm, V. Ed. ; VINITTI; Moscow-Tartu, **1975-1985**; b) K. Izitsu, *Acid-Base Dissociation in Dipolar Aprotic Solvents*; IUPAC Chemical Data Series No. 35; Blackwell Scientific; Oxford, **1990**.
- [19] I. Kaljurand, T. Rodima, I. Leito, I. A. Koppel, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6202-6208.
- [20] a) K. Issleib, M. Lischewski, *Synth. Inorg. Met. Chem.* **1973**, 3, 255-257. b) P. Haasemann, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 293-303; c) R. Schwesinger, *Chimia*, **1985**, 39, 269.
- [21] A.P. Marchenko, G.N. Koidan, A.M. Pinchuk, A.V. Kursanov, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1983**, 54(8), 1774-1782.
- [22] a) R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, 99(11), 1212-1214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26(11), 1212-1214; b) R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, 105(9), 1420-1422; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1993, 32(9), 1361-1363 c) R. Schwesinger, H. Schlemper, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dambacher, T. Breuer, C. Ottaway, M. Fletschinger, J. Boele, H. Fritz, D. Putzas, H.W. Rotter, F.G. Brodwell, A.V. Satish, Guo-Zen Ji, E. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, L. Walz, *Liebigs. Ann.* **1996**, 1055-1081.
- [23] V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulou, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15738-15743.
- [24] D.B. Reisner, *J. Am Chem. Soc.* **1956**, 78, 2132-2135.

-
- [25] Reviews: a) C.R. Johnson, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 341-347; b) S.G. Pyne, *Sulfur Rep.* **1999**, *21*, 281-334 c) M. Reggelin, C. Zur, *Synthesis* **2000**, 1-60.
- [26] a) C. Bolm, O. Simic, *J. Am. Chem.Soc.* **2001**, *123*, 3830- 3831; b) C. Bolm, O. Simic, M. Martin, *Synlett* **2001**, 1878- 1880; c) M. Harmata, S.K. Ghosh, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3321- 3323; d) C. Bolm, M. Martin, O. Simic, M. Verrucci, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 427-429; e) C. Bolm; M. Verrucci, O. Simic, P.G. Cozzi, G. Raabe, H. Okamura, *Chem. Commun.* **2003**, 2826-2827; f) C. Bolm, M. Martin, G. Gescheidt, C. Palivan, D. Neshchadin, H. Bertagnolli, M. Feth, A. Schweiger, G. Mitrikas, J. Harmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(20)*, 6222-6227; Reviews: g) M. Harmata, *Chemtracts*, **2003**, *16*, 660; h) H. Okamura, C. Bolm, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 482.
- [27] a) C. Bolm, J.D. Kahmann, G. Moll, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1169-1172;. b) C. Bolm, G. Moll, J.D. Kahmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1118-1128; c) H. Tye, C. L. Skinner, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, *85*, 3272-3282; d) C. Bolm, D. Müller, C. P. R. Hackenberger, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 893-896; e) C. Bolm, D. Müller, C. Dalhoff, C. P. R. Hackenberger, E. Weinhold, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 3207-3211.
- [28] A. Albert, R. Goldacre, J. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2240-2241.
- [29] S. Oae, K. Tsujihara, N. Furukawa, *Chemistry & Industry* **1968**, 1569.
- [30] a) J.P.H. Charmant, G.C. Llyod-Jones, T.M. Peakman, R.L. Woodward, *Tetrahedron Letters*, **1998**, *39*, 4733-4736; b) J.P.H. Charmant, G.C. Llyod-Jones, T.M. Peakman, R.L. Woodward, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *10*, 2501-2510; c) P. Hodgson, G.C. Llyod-Jones, M. Murray, T.M. Peakman, R.L. Woodward, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6(24)*, 4451-4460.
- [31] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *J. Org. Chem.* **2000**, *65(23)*, 7770-7773.
- [32] M.C. Elliott, E. Williams, S.T. Howard, *J. Soc. Chem. Perkin Trans. 2* **2002**, 201-203.
- [33] a) A. Singh, S. Chakraborty, B. Ganguly, *Eur. J. Chem.* **2006**, *21*, 4938-4942; b) R.G. Kostyanosky, A. Pozharskii, G.K. Kadorkina, O.G. Nabiev, A.V. Degtyarev, O.R. Malyshev, *Mendeleev Comm.* **2008**, *18(2)*, 112-114.
- [34] G. Y. Cho, P. Remy, J. Jansson, C. Moessner, C. Bolm, *Organic Letters* **2004**, *6(19)*, 3293-3296.
- [35] Unveröffentlichte Ergebnisse von G. Raabe, **2009**, RWTH Aachen Universität.
- [36] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4440-4447.
- [37] T. Yamasaki, N. Ozaki, Y. Saika, K. Ohta, K. Goboh, F. Nakamura, M. Hashimoto, S. Okeye, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 928-929.

-
- [38] M.A. Zirnstein, H.A. Staab, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 460-461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 460-461.
- [39] C. Krieger, I. Newsom, M.A. Zirnstein, H.A. Staab, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 72-73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 84-86.
- [40] H-U. Wüstefeld, W.C. Kaska, F. Schüth, G. D. Stuckly, X. Bu, B. Krebs, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3280-3282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3182-3184.
- [41] S.N. Gamage, R. H. Morris, S.J. Rettig, D. C. Thackray, I.S. Thorburn, B.R. James, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 894-895.
- [42] a) E.M.A. Ratilla, N.M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4427-4428; b) E.M.A. Ratilla, B.K. Scott, M.S. Moxness, N.M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918-926..
- [43] S. Li, H. Xie, S. Zhang, Y. Lui, J. Xu, J. Cao, *Synlett* **2005**, 1885-1888.
- [44] N. Kuhn M. Grathwohl, M. Steinmann, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 997-1003.
- [45] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479.
- [46] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815-3824.
- [47] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Floerke, T. Daniel, P. Stack, G. Henkel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1154-1169.
- [48] D. Petrovic, L.M.R. Hill, P.G. Jones, W.B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887-894.
- [49] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645-5651.
- [50] D. Petrovic, C.G. Hrib, S. Randoll, Peter G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, *27*, 778-783.
- [51] D. Petrovic, T. Glöge, T. Bannenberg, C.G. Hrib, S. Randoll, P.G. Jones. M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3472-3475.
- [52] C. Würtele, E. Gaoutchenovo, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951-3954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 3867-3869.
- [53] D. Maiti, D. H. Lee, E. Gaoutchenovo, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Serjant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2007**, *120*, 88-91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 82-85.
- [54] U. Wild, P. Roquette, E. Kaifer, J. Mautz, O. Hübner, H. Wadepohl, H-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1248-1257.
- [55] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct Rep. Online* **2006**, *62*, 3301-3302.

-
- [56] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 2553-2555.
- [57] a) H. Schmidt, C. Lensink, S. K. Xi, J.G. Verkade, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1989**, 578, 75-80; b) C. Lensink, S. K. Xi, M. Daniels, J.G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3478-3479; c) M.A.H. Laramay, J.G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9421-9422; d) John G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 483-489; e) Jian-Sheng Tang, J.G. Verkade, *Tetrahedron Letters* **1993**, 34(18), 2903-2904; f) Jian-Sheng Tang, J. Dopke, J.G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5015-5020.
- [58] Mündliche Mitteilung von Prof. Dr. Z. B. Maksić an Prof. Dr. Jörg Sundermeyer.
- [59] I.A. Cliffe, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations* **1987**, Vol.6, Elsevier, Oxford, 639-675.
- [60] a) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steinmann, J. Wiethoff, D. Bäsler, *Z. für Naturforschung* **1995**, 50b, 1779-1784; b) N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Soc. Commun.* **1993**, 1136-1137; c) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [61] S. Randoll, P.G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, 27 (13), 3232-3239.
- [62] a) C. Boga, E. Del Vecchio, L. Forlani, L. Milanese, P.E. Todesco, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 155-159; b) C. Boga, E. Del Vecchio, P.E. Todesco, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 233-236.
- [63] a) H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937-1948; b) V. Raab, J. Kipke, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6964-6971; c) H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1583-1590.
- [64] M. L. Linares, N. Sanchez, R. Alajarin, J.J. Vaquero, J. Alvarez-Builla, *Synthesis* **2001**, 3, 382-388.
- [65] H.A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, 100(7), 895-909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27(7), **1988**, 865-879.
- [66] B. Kovačević, Z.B. Maksić, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2623-2629.
- [67] E. Bartoszak, M. Jaskolski, E. Grech, T. Gustafsson, I. Olovsson, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1994**, 50, 358-368.
- [68] K. Wozniak, T.M. Krygowski, B. Kariuki, W. Jones, E. Grech, *J. Mol. Struct.* **1990**, 240, 111-118.
- [69] L. Dobrzycki, M. Chruszcz, W. Minor, K. Wozniak, *CrystEngComm.* **2007**, 9, 152-157.
- [70] J.A. Kanters, A. Schouten, J. Kroon, E. Gerch, *Acta Cryst.* **1991**, C47, 807-810.
- [71] C. López, R.M. Claramunt, A.L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, I. Sobrados, F. Aguilar-Parrilla, H-H. Limbach, *New J. Chem.* **1996**, 20, 523-536.

-
- [72] T. Lenzen, G. Hägele and Bruker Analytik GmbH, WIN-DYNA 32, Programm für die Simulation und Iteration des dynamischen NMR, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf (Deutschland), **1994-1998**.
- [73] Wägefehler, Integrationsfehler aus der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und ein Reintegrationswert aus der Steigung (0.996) der Abbildung 2.24 ergeben eine Fehlerbreite von ± 0.2 .
- [74] Es wurden 5% als relativer Fehler der Integration der Peaks angenommen.
- [75] M. Steurer, unveröffentlichte Ergebnisse, *Dissertation* **2009**, RWTH Aachen Universität.
- [76] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*(12), 3313-3315.
- [77] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376; b) M. Yamamura, I. Moritani, S.-I. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 39-42.
- [78] A.O. King, N. Okukado, E.I. Negishi, *Chem. Comm.* **1977**, 683-684.
- [79] D. Milstein, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638.
- [80] C. Glaser, *Ber. dt. chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.
- [81] a) R. A. Altman, A. Shafir, P. A. Lichtor, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 284-286; b) Y.-J. Chen, H.-H. Chen, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 5609-5612; c) D. Ma, Q. Cai, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 3799-3802; d) H.-J. Cristau, P.P. Cellier, S. Hamada, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 913-916; e) C. Wolf, S. Liu, X. Mei, A.T. August, M.D. Casimir, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3270-3273; f) Y. Pan, H. Lu, Y. Fang, X. Fang, L. Chen, J. Qian, J. Wang, C. Li, *Synthesis* **2007**, 1242-1246; g) H. Lu, C. Li, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5365-5367; h) C.G. Bates, R.K. Gujadhur, D. Venkataraman, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2803-2806; i) F.Y. Kwong, A. Klapars, S.L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 581-584.
- [82] H.O. House, Don G. Koepsell, Walter J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*(7), 1003-1011.
- [83] S. Gaillard, C. Papamicae, G. Dupas, F. Marsais, V. Levacher, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8138-8147. **17** wurde freundlicher Weise von M. Steurer von AG Bolm aus Aachen zur Verfügung gestellt.
- [84] J. Brand, H.-J. Geis, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*(6), 909-912.
- [85] Wägefehler, Integrationsfehler aus der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und ein Reintegrationswert aus der Steigung (0.995) der Abbildung 2.44 ergeben eine Fehlerbreite von ± 0.2 .
- [86] U. Berens, U. Englert, S. Geysler, J. Runsink, A. Salzer, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2100-2109.
- [87] C. Beddie, E. Hollnik, P. Wie, J. Gauld, D. W. Stephan, *Org. Metallic* **2004**, *23*, 5440-5451.
- [88] P.B. Kisanga, J.G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5431-5432.

-
- [89] J.G. Verkade, *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, 137, 233-295.
- [90] J. Woning, J. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(3), 944-949.
- [91] J. Kingston, A. Ellen, J. Verkade, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44(31), 4960-4963.
- [92] A.A. Kolomeitsev, I.A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G-V. Röschenhaler, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Koppel, V. Mäemets, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17656-17666.
- [93] J. Münchenberg, H. Thönnessen, P.G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1997**, 123, 57-74.
- [94] H.P. Krimmer, T. Riermeier, M. Gomez, J. Almena, A. Kolomeitsev, J. Barten, G-V. Roeschenhaler, Process for preparation of nitrogen-containing phosphonium salts as halogenating agents and phase-transfer catalysts, soluble in organic solvents, *Ger. Offen.* **2007**.
- [95] R.W. Hoffmann, G. Guhn, M. Preiss, *Journal of the Chemical Society [Section] C: Organic* **1969**, 5, 769-772.
- [96] L.P. Spencer, R. Altwer, P. Wie, L. Gelmini, J. Gauld, D.W. Stephan, *Organometallics* **2003**, 22, 3841-3854.
- [97] V. Raab, *Dissertation* **2001**, Philipps-Universität Marburg.
- [98] E. V. Gauchenova, *Dissertation* **2006**, Philipps-Universität Marburg.
- [99] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-645.
- [100] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299-4308.
- [101] Y.G. Gololobov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353-1406.
- [102] M. McGuinness, H. Shechter, *Tetrahedron Letters* **1990**, 31(35), 4987-4990.
- [103] S. P. Klump, H. Shechter, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 8421-8423.
- [104] Y.G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, 37, 437-472.
- [105] A. Kolomeitsev, I. Koppel, T. Rodima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17656-17666.
- [106] A.R. Muci, S.L. Buchwald, N. Miyaura, *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag-Berlin **2002**, 219, 133-137.
- [107] J.P. Wolfe, S.L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1144-1157.
- [108] M. Kosugi, M. Kameyama, M. Sano, T. Migata, *Chem. Lett.* **1983**, 927-928.
- [109] D.L. Boger, J.S. Panek, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3175-3126.
- [110] A.S. Guram, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7901-7902.
- [111] A.S. Guram, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34(12), 1348-1350; *Angew. Chem.* **1995**, 107(12), 1456-1459.
- [112] J. Louie, J.F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609-3612.

-
- [113] R.K. Gujadhur, C.G. Bates, D. Venkataraman, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4315-4317.
- [114] A. Klapars, X. Huang, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7421-7428.
- [115] R. Schwesinger, J. Willared, H. Schlemper, M. Keller, D. Schmitt, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2435-2436.
- [116] S.H. Oakley, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7564-7566.
- [117] M.P. Coles, S.F. Lee, S.H. Oakley, G. Estui, P.B. Hitchcock, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 3909-3911.
- [118] W.P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 829-833.
- [119] E.M.A. Ratilla, B.K. Scott, M.S. Moxness, N.M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 918-926.
- [120] a) A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Wrom, F.P.O. Schnidtchen, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2362-2369; b) F.P. Schnidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 16009-1646; c) E.M.A. Ratilla, N.M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4427-4428; d) A.E. Przybyla, J. Robbnis, N. Menon, H.D. Peck, *FEMS Microbiol. Rev.* **1992**, 88, 109-136; e) D.P. Fairlie, W.G. Jackson, B.W. Skelton, H. Wen, A.H. White, W.A. Wickramasinghe, T.C. Woon, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1020-1028.
- [121] a) R. Longhi, R.S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 11-14; b) R. Sanith, K. Wade, B.K.J. Wyatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 380-383; c) R.C. Mehrotra, *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon: Oxford, **1987**; Vol. 2, 269-291; d) N. de Vries, C.E. Costello, A.G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1348-1352; e) P.J. Bailey, K.J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L.J. Stewart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4263-4266; f) W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbauer, *Chem. Ber. Recl.* **1997**, 130, 1417-1422.
- [122] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. für Naturforsch.B*, **1998**, 53, 997-1003.
- [123] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479.
- [124] a) P.A.S. Smith, *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds: Vol. 1*, W. A. Benjamin, New York, **1965**, 227-290; b) Y. Yamamoto, S. Kojima, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 2 (Hrsg. S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1991**, 485-526; c) R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1990**, 38, 1214-1226.
- [125] O. Kumberger, H. Schmidbauer, *Chemie in unsere Zeit* **1993**, 27, 311-316.

-
- [126] a) D.A. Everest, *The Chemistry of Beryllium*, Elsevier, Amsterdam, **1964**; b) J. P. Wilkins, F.I. Wittbecker, USP 2, 659, 711, **1953**; c) R.W. Kluiber, J. W. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5277-5278; d) K.V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 233-236.
- [127] H. Schmidbaur, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Be, Organoberyllium Compounds*, Teil 1, Springer, Berlin, **1987**.
- [128] G. Petzow, H. Zorn, *Chem. Zeitung*, **1974**, 98, 236-240.
- [129] A. Seidel, „*Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Beryllium*, Suppl. Bd. A1”, Springer, Berlin, **1986**, 123-124.
- [130] a) K. Ruhlandt-Senge, R.A. Bartlett, M.M. Olmsteadt, P.P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1724-1728; b) C. Chavant, J.C. Daran, Y. Jeannin, G. Kaufmann, J. MacCordick, *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 14, 281-290; c) M. Niemeyer, P.P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, 360, 4688-4696; d) V. K. Bel'skii, N.R. Strel'tsova, B.M. Bulichev, L.V. Ivakina, P.A. Strozhenko, *Zh. Strukt. Khim.* **1987**, 28, 166-169.
- [131] H. Böhland, W. Hanay, M. Noltemeyer, A. Meller, H.G. Schmidt, *Fres. J. Anal. Chem.* **1998**, 361, 725-728.
- [132] M.P. Dressel., S. Nogai, R.J.F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 173-182.
- [133] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2529-2534.
- [134] a) B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 629, 369-376; b) B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 799-805.
- [135] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1681-1686.
- [136] U. Siemeling, I. Scheppelmenn, B. Neumann, H-G. Stammler, J. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5661-5670.
- [137] U. Siemeling, T. Klemann, C. Bruhn, B. Neumüller, K. Dehnicke, , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 895-900.
- [138] R.N. Keller, H.D. Wycoff, *Inorganic Syntheses 2*, W.C. Fernelius (Ed.), McGraw-Hill, New York, **1946**, 1-4.
- [139] Tiow-Gan Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics*, **2003**, 22(3), 387-389.
- [140] D.M. Heinekey, A. Lledos, J. M. Lluch, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 175.
- [141] G.S. McGrady, G. Guilera, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 383-392.
- [142] P.G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 121, 155-284.
- [143] R.H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 95-101.
- [144] G.J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 120-128.

-
- [145] Z.L. Xio, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 642-646.
- [146] H.J. Himmel, J. Vollet, *Organometallics* **2002**, *21*, 5972-5977.
- [147] H.J. Himmel, *Dalton Trans.* **2003**, 3639-3649.
- [148] G.H. Spikes, J.C. Gettinger, P.P. Power, *J. Am. Chem.* **2005**, *127*, 12232-12233.
- [149] G.C. Welch, R.R.S. Juan, J.D. Masuda, D.W. Stephan, *Science*, **2006**, *314*, 1124-1126.
- [150] a) J.S.J. McChail, G.C. Welch, D.W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056-5059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 4968-4971; b) G.C. Welch, L. Cabrera, P.A. Chase, E. Hollink, J.D. Masuda, P. Wei, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407-3414.
- [151] G.C. Welch, D.W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.
- [152] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D.W. Stephan, *Chem. Comm.* **2007**, 5072-5074.
- [153] G.D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiu, W.W. Schoeller, G. Bertrand, *Science*, **2007**, *316*, 439-441.
- [154] A. L. Kenward, Warren E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38-42.
- [155] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090-6092; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*(32), 6001-6003.
- [156] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics*, **2005**, *24*(20), 4760-4773.
- [157] 1,8-Diaminonaphthalin **DMAN** wurde von ACROS käuflich erworben.
- [158] A. Di Saverio, F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(14), 5030-5041.
- [159] R. Contreras, F. Santiesteban, M. A. Paz-Sandoval, B. Wrackmeyer, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 3829-3838.
- [160] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469-2472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*(13), 2469-2438.
- [161] D.J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090-3098.
- [162] W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, *Purification Of Laboratory Chemicals 4th Ed.* Butterworth-Heinemann, **1996**.
- [163] H.E. Gottlieb, V. Kolyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [164] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7813-7821.